SCHAUM'S ouTlines

全美经典 学习指导系列

大学化学习题精解

〔美〕L. 罗森堡 M. 爱泼斯坦 著

孙家跃 杜海燕 译

深入浅出 循序渐进

覆盖学科基础

1182道习题帮你有效解难答疑

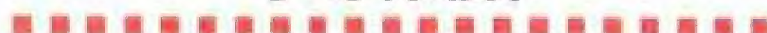

科学出版社


麦格劳-希尔教育出版集团

(O-1560.0101)
责任编辑：周巧龙

SCHAUM'S ouTlines

全球销量超越3000万的“全美经典学习指导系列”是您的最佳学习伴侣！



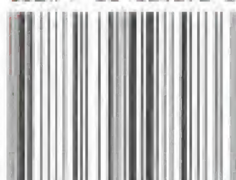
40年来最畅销的教辅系列
全美著名高校资深教授倾力之作
国内重点高校任课教师全力推荐并担当翻译
省时高效的学习辅导，全面详细的习题解答
迄今为止国内最全面的教辅系列
覆盖大学理工科专业

全美经典 学习指导系列

概率和统计	2000工程力学习题精解	电气工程基础
统计学	工程力学	工程电磁场基础
离散数学	3000物理习题精解	数字信号处理
Mathematica使用指南	流体动力学	数字系统导论
数理金融引论	物理学基础	数字原理
机械振动	材料力学	电机与机电学
微分方程	2000离散数学习题精解	基本电路分析
统计学原理（上）	工程热力学	信号与系统
统计学原理（下）	数值分析	微生物学
微积分	量子力学	生物化学
静力学与材料力学	有机化学习题精解	生物学
有限元分析	3000化学习题精解	分子和细胞生物学
传热学	大学化学习题精解	人体解剖与生理学
近代物理学	电路	

[illegible]　[illegible]

ISBN 7-03-009898-6



McGraw Hill

ISBN 7-03-009898-6/O · 1560
定 价：28.00 元

全美经典学习指导系列

大学化学习题精解

〔美〕L. 罗森堡　M. 爱波斯坦　著

孙家跃　杜海燕　译

科 学 出 版 社

麦格劳-希尔教育出版集团

2 0 0 2

内 容 简 介

本书是颇受读者青睐的一本大学化学参考书，在美国的发行量超过3000万册。内容广博，习题丰富，筛集到的千余道习题几乎涵盖大学化学的所有基础知识和应试必须掌握的题材。全书共分21章，每章均包括基本内容概要、习题解答和补充习题三大部分。可作为强化大学化学课堂教学的补充读物，适用于大学化学、普通化学、化学原理和化学导论等课程。内容编排深入浅出，循序渐进，综合性强，是学生准备课程考试、研究生入学考试和GRE专项考试的最佳工具。

Jerome L. Rosenberg, Lawrence M. Epstein: Schaum's Outline of Theory and Problems of College Chemistry(8th ed)
ISBN:0-07-053709-7

图字：01-2001-1558号

图书在版编目(CIP)数据

大学化学习题精解/(美)罗森堡(J. L. Rosenberg)，爱泼斯坦(L. M. Epstein)著. 孙家跃，杜海燕译. —北京：科学出版社，2002
(全美经典学习指导系列)
ISBN 7-03-009898-6

Ⅰ.大… Ⅱ.①罗… ②爱… ③孙… ④杜… Ⅲ.化学-高等学校-解题 Ⅳ.O6-44

中国版本图书馆CIP数据核字(2002)第082771号

科学出版社 出版
北京东黄城根北街16号
邮政编码:100717
http://www.sciencep.com
双青印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2002年1月第 一 版 开本：A4(890×1240)
2002年1月第一次印刷 印张：18 3/4 插页：1
印数：1—5 000 字数：532 000

定价：28.00元

(如有印装质量问题，我社负责调换<环伟>)

译　　序

本书译自美国J. L. Rosenberg和L. M. Epstein合编的College Chemistry(第八版)一书。本书是美国McGraw-Hill出版公司发行的Schaum's Outlines丛书之一,是颇受读者青睐的一本大学化学参考书,在美国发行量超过3000万册。本书内容广博,习题丰富,筛集到的千余道习题几乎囊括大学化学的所有基础知识和应试所必须掌握的题材。全书21章,每章均包含基本内容概要、习题解答和补充习题三个部分。可作为强化大学化学课堂教学的补充读物,适用于大学化学、普通化学、化学导论和化学原理等教学。由于内容编排深入浅出,循序渐进,综合性强,有利于初学者入门和自学。

在本书翻译过程中,译者力术忠实原文,并尽可能使译文流畅易懂。原书中人名未作翻译,仍用英文。化合物名称分别按中国化学会1980年公布的《无机化学命名原则》和《有机化学命名原则》翻译,以便于我国读者学习。对千原书中使用的非法定物理量和单位,均在首次出现时加以注释。对原书中的少量印刷错误也都作了校正。

限千我们的水年,译文难免有误漏之处,敬请读者批评赐教。本书的翻译和出版得到许多同志的支持和帮助,译者在此谨表请意。

译者

2001年7月12日于北京

原 序

本书的每一章均包括化学原理、解题示例和补充习题三个部分。通过对这些内容的学习，可使学生更好地消化和理解大学化学课程。虽然本书不能取代教科书，但它的习题几乎涵盖了大学化学基础课程的所有内容。书中解题示例均附有完整而详尽的解答。为了方便学生选作，每章中的例题和习题均是按照由浅入深的顺序编排。

本书第六版增添了一些重要的内容和新概念，例如气体分子运动论、如何用更为规范的方法处理化学热力学问题、现代原子结构理论与化学键理论．另外，还增加了动力学一章。

在本书第七教修订过程中对原有的某些内容作了修改，使之更加贴近现有的教科书，同时也便于初学者掌握计算技巧。更多的习题改用了 SI 制。增添了各类有关化学计量方面的习题（尤其是在涉及气体或液体物质的章节中），同时删除了某些有关气体和液体复杂平衡关系的习题。用分子轨道理论处理化学键的方法不再作为重点内容，而推荐读者在解决有关化学键问题时最好采用 VSEPR 理论。为了与现有教科书保持一致，还增添了有机化学和生物化学一章。

在本书第八版的修订过程中，我们更加注重使本书在文字和格式上与现有的最为广泛采用的教科书相一致。例如在更多的习题中采用“摩尔质量”概念，取消了“分子量”等概念。至少有 15％的习题作了更新，同时删除了一些陈旧的习题，使改版后的习题内容更为合乎实验室和化工厂的实际情况。进一步拓宽了使用 SI 制的范围，但在某些习题中仍然保留升和大气压两个非 SI 制单位。

Jerome L. Rosenberg
Lawrence M. Epstein

目　录

译序
原序
第1章　数量和单位 ………………………………………… (1)
　引言　测量制度　国际单位制　温度　其他温标　单位的使用和误用　换算因数法　答案数值的估算
第2章　原子、分子质量和摩尔质量 ………………………………………… (12)
　原子　原子核　相对原子质量　摩尔　符号、化学式和摩尔质量
第3章　分子式和组成的计算 ………………………………………… (19)
　从组成推断实验式　由分子式计算组成　非化学计量因数　核素相对分子质量和化学式
第4章　化学方程式的计算 ………………………………………… (32)
　引言　方程式中分子的关系　方程式中的质量关系　限量反应物　化学反应类型
第5章　气体测量 ………………………………………… (43)
　气体体积　压力　标准大气压力　压力计　标准状态(S. T. P.)　气体定律　Boyle定律　Charles定律　Gay-Lussac定律　联合气体定律　理想气体密度　Dalton分压定律　液面上的气体　偏离理想状态
第6章　理想气体定律和气体分子运动论 ………………………………………… (55)
　Avogadro假说　摩尔体积　理想气体定律　反应方程式中气体体积的关系　气体质量的化学计算　气体分子运动论的基本假说　气体分子运动论的推论
第7章　热化学 ………………………………………… (68)
　热　热容　量热法　能量与焓　不同过程中的焓变　热化学定律　热化学计算的范围
第8章　原子结构与周期律 ………………………………………… (79)
　光的吸收与发射　光与物质的作用　微观粒子的波粒二象性　原子轨道　Pauli原理和周期律　电子层结构　原子半径　电离能　电子亲和能　磁学性质
第9章　化学键和分子结构 ………………………………………… (92)
　离子化合物　共价键　价键理论　分子轨道理论简介　π键和多中心π键　分子形状　VSEPR键角　配位化合物　异构体　金属键
第10章　固体和液体 ………………………………………… (121)
　晶体　晶体中的作用力　离子半径　液体中的作用力
第11章　氧化与还原 ………………………………………… (131)
　氧化还原反应　氧化态　氧化还原反应方程式的书写　氧化还原方程式的配平
第12章　溶液的浓度 ………………………………………… (142)
　溶质和溶剂　用物理单位表示的浓度　用化学单位表示的浓度　几种浓度表示方法的比较　浓度单位的比较　溶液的稀释
第13章　标准溶液的反应 ………………………………………… (154)
　容量分析标准溶液的优点　溶液的化学计量法
第14章　溶液的性质 ………………………………………… (161)
　引言　蒸气压　凝固点降低，ΔT_f　沸点升高，ΔT_b　渗透压　稀溶液定律的偏差　气体在液体中的溶解度　分配定律

第 15 章　有机化学和生物化学 ………… (170)
引言　命名　异构现象　官能团　性质与反应　生物化学
第 16 章　热力学和化学平衡 ………… (183)
热力学第一定律　热力学第二定律　热力学第三定律　标准态和热力学数据表
化学平衡　平衡常数　Le Chatelier 原理
第 17 章　酸和碱 ………… (200)
酸和碱　水的电离　水解作用　缓冲溶液和指示剂　多元弱酸　滴定
第 18 章　配位离子和沉淀 ………… (226)
配位化合物　溶度积　沉淀物质溶度积的应用
第 19 章　电化学 ………… (238)
电学的单位　Faraday 电解定律　原电池　标准半电池电势　电对的组合　Gibbs
函数变、非标准电势以及氧化还原反应的方向　$E^{\ominus\prime}$值的应用
第 20 章　反应速率 ………… (254)
速率常数和反应级数　活化能　反应机理.
第 21 章　核化学 ………… (266)
基本粒子　结合能　核反应方程式　放射性化学
附录 A　指数幂计算 ………… (276)
附录 B　有效数字 ………… (278)
附录 C　对数运算 ………… (281)
附录 D　四位常用对数表 ………… (286)
相对原子质量表(1995) ………… (288)
放射性核素质量 ………… (289)

第1章 数量和单位

引言

化学与物理中大部分的测量和计算都与不同尺度的数量相关联，如：长度、速率、体积、质量和能量。每一种测量都包括数字和单位两部分。单位同时确认了尺寸的尺度以及作为对比基础的参考量的大小。许多单位通常被用于作为长度的尺度，如：英尺*、码*、英里*、厘米和千米等。数字明确地表示了包含在被测定量中的参考单位的多少。例如：一间屋子的长度是20ft的意思是屋子的长度是1ft长的20倍，这里的英尺是被选作对比的长度单位。虽然20ft是有长度量纲的，但20却是一个无量纲的纯数，它是作为屋子和参考单位英尺这两个长度的比值。

我们认为读者已经熟悉了指数运算，尤其是科学记数法，以及有效数字运算规则。如果不是这样，附录A和B的相关内容也应该并入本章一块学习。

测量制度

如果各种测量的单位都是用已被选定的基准尺寸的单位所表示，那么尺寸计算将会被大大地简化。力学中的三个独立的参考尺度是长度、质量和时间。还有一些与参考尺度相关的量，速度的单位被定义为每单位时间的单位长度，体积的单位是长度单位的立方，等等。其他参考尺度，如那些用来表示电和热现象的单位将在以后介绍。在英语语系的国家中仍然存在着几种单位制，因此人们有时必须从一个单位制变换到另一个单位制，例如英尺到厘米，或者磅到千克。

国际单位制

在世界科技领域，接受一个公认的国际参考单位制取得了相当大的进步。众所周知的SI体制来自于法语的名字，System International d'Unites，它已经被许多国际组织所接受，包括国际纯粹和应用化学联合会。在SI中，长度、质量和时间的参考单位分别是米、千克和秒，符号分别为m，kg和s。

为了表示比标准单位更大或更小的数量，可以使用这些单位的倍数或分数，通常采用如表1-1所示的指数表示法。把倍数和分数的缩写标在基础符号的前面，两者间不留任何空隙或标点。例如皮秒(10^{-12}s)是ps，千米(10^3 m)是km。由于历史的原因，SI中质量的参考单位(千克)已经有了一个前缀，所以质量的倍数是相对于单位克的倍数而不是千克的倍数。因此，10^{-9}kg是微克(10^{-6}g)，缩写为μg。

表1-1 用于构成十进倍数和分数单位的词头

前 缀	缩 写	分 数	前 缀	缩 写	倍 数
分	d	10^{-1}	十	da	10
厘	c	10^{-2}	百	h	10^{2}
毫	m	10^{-3}	千	k	10^{3}
微	μ	10^{-6}	兆	M	10^{6}
纳	n	10^{-9}	吉[咖]	G	10^{9}
皮	p	10^{-12}	太[拉]	T	10^{12}
飞	f	10^{-15}	拍[它]	P	10^{15}
阿[托]	a	10^{-18}	艾[可萨]	E	10^{18}

注：在不致混淆的情况下[ ]内的字可以省略。

---

* 非法定单位。

复合单位来源于对简单单位的数学上的运算。

例 1 SI 中体积的单位是立方米(m^3)，因为

$$体积=长度\times长度\times长度=m\times m\times m=m^3$$

速度的单位是长度(距离)的单位除以时间的单位，或者米每秒(m/s)，因为

$$速度=\frac{距离}{时间}=\frac{m}{s}$$

密度的单位是质量的单位除以体积的单位，或者是千克每立方米(kg/m^3)，因为

$$密度=\frac{质量}{体积}=\frac{kg}{m^3}$$

复合单位的符号可以下面任何一种形式表示：

1. 单位的积。例如：千克秒。

(a) 点　　kg · s

(b) 空格　　kg s （本书不使用这种表示法）

2. 单位的商。例如：米每秒。

(a) 除号　　m/s 或 m÷s

(b) 负数的幂　　$m\cdot s^{-1}$(或 $m\ s^{-1}$)

值得注意的是，复合单位中的“每”字，相当于数学符号中的分号；一般情况下单位符号后不打句点，除了在句子末尾。

各个国家根据各自的实际情况，在法定计量单位中允许继续采用若干非国际单位制单位。表1-2列举了一些 SI 单位和仍在普遍使用的非 SI 单位。本书将使用这些单位，包括长度、质量和时间。其他的单位将在以后的章节介绍。

表 1-2 某些 SI 和非 SI 单位

物理量	单　位	单位符号	定义
长度	埃	Å	10^{-10} m
	英寸*	in	2.54×10^{-2} m 准确值
面积	平方米(SI)	m^2	
体积	立方米(SI)	m^3	
	升	L	dm^3，$10^{-3}\ m^3$
	立方厘米(SI)	cm^3，mL	
质量	原子质量单位(道尔顿)	u	$1.660\ 54\times10^{-27}$ kg
	磅*	lb	0.453 592 37 kg
密度	千克每立方米(SI)	kg/m^3	
	克每毫升，或克每立方厘米	g/mL，或 g/cm^3	
力	牛顿(SI)	N	$kg\cdot m/s^2$
压强	帕斯卡	Pa	N/m^2
	巴*	bar	10^5 Pa
	大气压*	atm	101 325 Pa
	托(毫米汞柱)*	torr(mmHg)	atm/760 或 133.3 Pa

* 非法定单位。

温度

温度是对物体内分子运动快慢的一种量度。当两个物体放置在一起时，如果没有热量的传递，那么它们的温度相同。温度是不能用质量、长度和时间定义的独立的尺度。在 SI 单位制中温度单位是开尔文，1 开尔文(K)是指纯水三相点温度(0.009 9 ℃)的 1/273.15。纯水三相点是指在只有水蒸气压力(0.611 kPa)存在时的冰水共存平衡温度。三相点并不是纯水的凝固点，更不是通常所说的水的冰点。凝固点一般是 101.325 kPa 下，固-液态间的平衡温度，对于纯水来讲就是冰水混合物在 101.325 kPa 下的平衡温度 0.002 4 ℃，它比三相点降低

0.007 5 ℃。至于水的冰点则是指在 101.325 kPa 下溶有空气的水的凝固点。SI 单位制中规定 0 K 是温度的绝对零度;SI 温标或开氏温标通常被称为绝对温标。虽然绝对零度实际上是永远无法达到的,但是现有的实验技术已经在 10^{-4}K 范围内无限接近这一温度。

其他温标

在广泛使用的摄氏温标(也称百分温标)中,一度温差就等于 1 K(准确值)。水的正常沸点是 100 ℃,正常凝固点是 0 ℃,绝对零度是－273.15 ℃。

在华氏温标中一度温差等于 5/9 K(准确值)。水的沸点、凝固点和绝对零度分别为 212 ℉、32 ℉和－459.67 ℉。

图 1-1 给出了这三种温标间的关系图。三种温标的换算关系可由以下线性方程表示,其中 SI 温标用 T 表示,其他温标用 t 表示。

$$\frac{t}{℃}=\frac{T}{\mathrm{K}}-273.15 \quad 或 \quad t=\left(\frac{T}{\mathrm{K}}-273.15\right)℃$$

$$\frac{t}{℉}=\frac{9}{5}\left(\frac{t}{℃}\right)+32 \quad 或 \quad t=\left[\frac{9}{5}\left(\frac{t}{℃}\right)+32\right]℉$$

$$\frac{t}{℃}=\frac{5}{9}\left(\frac{t}{℉}-32\right) \quad 或 \quad t=\frac{5}{9}\left(\frac{t}{℉}-32\right)℃$$

此处 T/K、t/℃和 t/℉三个比值分别表示开氏温标、摄氏温标和华氏温标的温度值,是无量纲的纯数值。例如左侧第一个方程表示:摄氏温度在数值上等于开氏温度的数值减去 273.15。

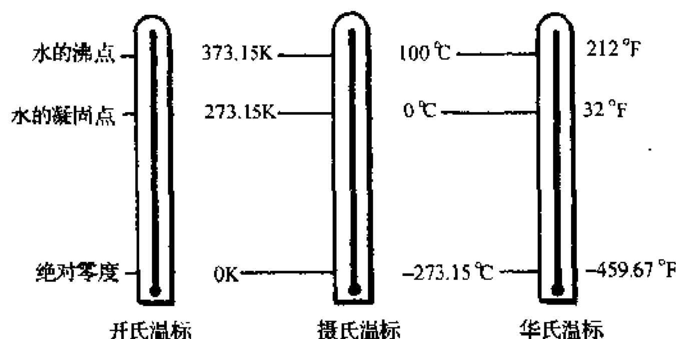


图 1-1　开氏温标、摄氏温标和华氏温标之间的关系图

单位的使用和误用

一个完整的物理量必须带有相应单位(如:cm、kg、g/mL 和 ft/s,注:ft 是英尺的缩写符号),否则是不完整的。若把测量数值与它的单位分离是非常错误的,就好像把实验的试剂与其标签分开一样。在诸物理量进行数学计算时,单位必须随数字同时进行计算。在表示物理量定量关系的代数方程中,只允许量纲和单位相同的一类物理量或量的项用加减号或等号相联结。

例 2　很明显我们不能把 5 h(时间)加到 20 m/s(速率)上,因为它们具有不同的物理意义。如果将 2 lb*(质量)与 4 kg(质量)相加,我们必须先将磅转化成千克或是将千克转化成磅。然而,各种类型的数量能够进行乘或除,其中单位与数字一样遵循乘方和约消等运算规则。例如:

1. 6 L+2 L=8 L

2. (5 cm)(2 cm^2)=10 cm^3

---

* 磅是一种非 SI 质量单位,1 lb=453.592 g。

3. $(3\ ft^3)(200\ lb/ft^3)=600\ lb$

4. $(2\ s)(3\ m/s^2)=6\ m/s$

5. $\frac{15\ g}{3\ g/cm^3}=5\ cm^3$

换算因数法

在解题过程中，除了已知数据外，物理量的单位对于获得正确答案也具有重要的参考价值。本书把这种计算技巧称为换算因数法、单位换算因数法或量纲分析。本质上看，通过单位换算因数可把一个物理量从一种单位换算成另一种单位。换算因数中的分子和分母必须代表相同的量，只是所取的单位不同。

例 3　将 5.00 in 折算成厘米。换算因数是 2.54 cm/1in，因此 5.00 in ×2.54 cm/1 in=12.7 cm。显然，1 in 与它的当量 2.54 cm 代表着相同的量。换算因数的倒数仍然是一个换算因数。如果在计算此题时错误地使用了换算因数(倒数)，那么答案将是 1.97 in^2/cm，答案中的单位将告诉我们错误出在哪里。

例 4　已知每罗(1 罗=12 打，1 打=12 个)钉子重 0.765 kg，求 7 个钉子重多少克？

$$7\ 个钉子\times\frac{1\ 罗钉子}{144\ 个钉子}\times\frac{0.765\ kg}{1\ 罗钉子}\times\frac{1\ 000\ g}{1\ kg}=37.2\ g$$

上式的中间部分是一系列单位的换算因数的乘积。应该注意到，此题中某些换算因数的分子和分母并不是完全相同的量，而是通过特定数量的钉子关联起来。在随后的各章中将遇到许多相似的例子。

答案数值的估算

如果计算器运行正常并被准确地使用，那么将给出正确的答案。但如果不是这样，读者将如何鉴别答案是正确的还是错误的呢？一个非常重要的技巧，是将估算答案与计算器所得答案作比较。正确的数量级尤为重要，它是由小数点的位置或用 10 的幂表示。如果数量级错了，即使数字是对的，也不可能获得正确的答案。

例 5　以下面的乘法为例：122 g×0.051 8=6.32 g。可以估算出0.051 8是一个小于 1/20 的数，且 122 的 1/20 比 6 大一点。因此答案将是比 6 g 多一点。如果答案为 63.2 g 或 0.632 g，则根据小数点的位置一眼就可以看出它是错误的。

例 6　计算在 2.120 min 内将一质量为 639 kg 的物体提升 20.74 m 所需的功率。解答为

$$\frac{639\ kg\times 20.74\ m\times 9.81\ m\cdot s^{-2}}{2.120\ min\times 60\ s/min}=1\ 022\ J/s=1\ 022\ W$$

通过估算，检验数字答案。这个例子涉及了你不熟悉的一些概念和单位，因此你不能轻易地判断结果是否正确。用科学记数法写下每一项，并只保留一位有效数字，然后用心算幂的乘积，并检验计算结果：

分子$=6\times10^2\times2\times10^1\times1\times10^1=12\times10^4$

分母$=2\times6\times10^1=12\times10^1$

估算分子/分母=1 000，与计算值1 022相比较

习 题 解 答

质量或长度的基础单位

1.1　以下例子说明了各种长度、体积或质量单位的转化。

解 ☞　1 英寸(in)=2.54 cm=0.025 4 m=25.4 mm=2.54×10^7 nm

1 英尺(ft)=12 in=12 in×2.54 cm/in=30.48 cm=0.304 8 m=304.8 mm



1 升(L)=1 dm^3=10^{-3} m^3

1 英里(mi)=5 280 ft=1.609×10^5 cm=1.609×10^3 m=1.609 km=1.609×10^6 mm

1 磅(lb)=0.453 6 kg=453.6 g=4.536×10^5 mg

1 吨(t)=1 000 kg=10^6 g

1.2 试将 3.50 yd 换算成:(a)毫米和(b)米?英制长度单位与 SI(米制)长度单位间的换算因数为 1 in/2.54 cm(见表 1-2)。

解 (a) $3.50\ \text{yd}\times\frac{36\ \text{in}}{1\ \text{yd}}\times\frac{2.54\ \text{cm}}{1\ \text{in}}\times\frac{10\ \text{mm}}{1\ \text{cm}}=3.20\times10^3\ \text{mm}$

通过连续的三个换算因数使码、英尺和厘米三个单位被消掉,剩下所需单位毫米。

(b) $3.20\times10^3\ \text{mm}\times\frac{1\ \text{m}}{10^3\ \text{mm}}=3.20\ \text{m}$

1.3 试将(a)14.0 cm 和(b)7.00 m 换算成英寸?

解 (a) $14.0\ \text{cm}=(14.0\ \text{cm})\left(\frac{1\ \text{in}}{2.54\ \text{cm}}\right)=5.51\ \text{in}$ 或 $14.0\ \text{cm}=\left(\frac{14.0\ \text{cm}}{2.54\ \text{cm/in}}\right)=5.51\ \text{in}$

像$\left(\frac{1\ \text{in}}{2.54\ \text{cm}}\right)$这样的因数,经常以 1 in/2.54 cm 的形式表示,尤其在计算机程序中,因为它要求整个计算均表现为一个线性形式,例如:(14.0 cm)(1 in/2.54 cm)=5.51 in。

(b)7.00 m=(7.00 m)(100 cm/1 m)(1 in/2.54 cm)=276 in

1.4 求 1 平方米等于多少平方英寸?

解 1 m=(1 m)(100 cm/1m)(1 in/2.54 cm)=39.37 in

$1\ \text{m}^2=(1\ \text{m})^2=(39.37\ \text{in})^2=1\ 550\ \text{in}^2$

或者

$$1\ \text{m}^2=(1\ \text{m})^2(100\ \text{cm/1 m})^2(1\ \text{in/2.54 cm})^2$$
$$=[(100)^2/(2.54)^2]\ \text{in}^2=1\ 550\ \text{in}^2$$

应当注意到,由于换算因数等于 1,所以在平方或自乘任意次幂等运算中它的数值不变。

1.5 试求:(a)1 立方米等于多少立方厘米?(b)1 立方米等于多少升?(c)1 升等于多少立方厘米?

解 (a) $1\ \text{m}^3=(1\ \text{m})^3\left(\frac{100\ \text{cm}}{1\ \text{m}}\right)^3=(10^2\ \text{cm})^3=10^6\ \text{cm}^3$

(b) $1\ \text{m}^3=(1\ \text{m})^3\left(\frac{10\ \text{dm}}{1\ \text{m}}\right)^3\left(\frac{1\ \text{L}}{1\ \text{dm}^3}\right)=10^3\ \text{L}$

(c) $1\ \text{L}=1\ \text{dm}^3=(1\ \text{dm})^3\left(\frac{10\ \text{cm}}{1\ \text{dm}}\right)^3=10^3\ \text{cm}^3$

1.6 试计算一个 0.6 m 长,10 cm 宽,50 mm 深的容器的容积?

解 先将各量转换为分米,由于 1 L=1 dm^3。

体积=(0.6 m)(10 cm)(50 mm)

$=(0.6\ \text{m})\left(\frac{10\ \text{dm}}{1\ \text{m}}\right)\times(10\ \text{cm})\left(\frac{1\ \text{dm}}{10\ \text{cm}}\right)\times(50\ \text{mm})\left(\frac{1\ \text{dm}}{100\ \text{mm}}\right)$

$=(6\ \text{dm})(1\ \text{dm})(0.5\ \text{dm})=3\ \text{dm}^3=3\ \text{L}$

1.7 试将质量为 66 lb 的硫黄换算成:以(a)千克和(b)克为单位的质量?以及(c)3.4 kg 铜换算为磅的质量数?

解 (a) 66 lb=(66 lb)(0.453 6 kg/lb)=30 kg 或 66 lb=(66 lb)(1 kg/2.2 lb)=30 kg

(b) 66 lb=(66 lb)(453.6 g/lb)=30 000 g 或 3.0×10^4 g

(c) 3.4 kg=(3.4 kg)(2.2 lb/kg)=7.5 lb

复合单位

1.8 脂肪酸在水中自然扩散形成一单分子膜。将含有 0.10 mm^3 硬脂酸的苯溶液滴加到一盛满水的盘子里。酸在水中不溶,而是在表面扩散形成一连续的面积为 400 cm^2 的膜,苯已经挥发掉了。试以(a)微毫米和(b)埃为单位,求膜的平均厚度?

解 ☞　$1\ \text{mm}^3=(10^{-3}\ \text{m})^3=10^{-9}\ \text{m}^3$　　$1\ \text{cm}^2=(10^{-2}\ \text{m})^2=10^{-4}\ \text{m}^2$

(a) $膜厚=\frac{体积}{面积}=\frac{(0.10\ \text{mm}^3)(10^{-9}\text{m}^3/\text{mm}^3)}{(400\ \text{cm}^2)(10^{-4}\text{m}^2/\text{cm}^2)}=2.5\times10^{-9}\ \text{m}=2.5\ \text{nm}$

(b) $膜厚=2.5\times10^{-9}\ \text{m}\times10^{10}\ \text{Å}/\text{m}=25\ \text{Å}$

1.9　一个大气压的压强为 101.3 kPa。试以每平方英寸多少磅力*(lbf)的压强表达这个压力？已知磅力(lbf)等于 4.448 N。

解 ☞　1 atm=101.3 kPa

$$=(101.3\times10^3\ \text{N/m}^2)\left(\frac{1\ \text{lbf}}{4.448\text{N}}\right)\left(\frac{2.54\times10^{-2}\text{m}}{1\ \text{in}}\right)^2=14.69\ \text{lbf/in}^2$$

应当注意，米和英寸间的换算因数被平方为米的平方和英寸的平方间的换算因数

1.10　奥林匹克级赛跑选手跑 100 m 大约需要 10.0 s。试用：(a)每小时多少英里**；(b)每小时多少千米表达这个速度？应首先解决(b)问题，因为它属于公制单位内的换算。

解 ☞　(b) $\frac{100\ \text{m}}{10.0\ \text{s}}\times\frac{1\ \text{km}}{1\ 000\ \text{m}}\times\frac{60\text{s}}{1\ \text{min}}\times\frac{60\ \text{min}}{1\ \text{h}}=36.0\ \text{km/h}$

(a)使用题 1.1 的计算结果：

36.0 km/h×1 mi/1.609 km=22.4 mi/h

1.11　在 1978 年，纽约城市有 7.9 百万人口，每人每天消费水量为 656 L. 求每年将需要多少吨(10^3 kg)氟化钠(氟的质量百分比为 45%)来使该水的固牙剂量为每百万份的水含1份的氟(重量比)？水的密度为 1.000 g/cm³ 或 1.000 kg/L。

解 ☞　每年所需的水的质量(以吨表示)

$$=(7.9\times10^6\ 人)\left(\frac{656\ \text{L}\ 水}{人\cdot天}\right)\left(\frac{365\ 天}{年}\right)\left(\frac{1\ \text{kg}\ 水}{1\ \text{L}\ 水}\right)\left(\frac{1\text{t}}{1\ 000\ \text{kg}}\right)$$

$=1.89\times10^9\text{t}\ 水/年$

应注意到，在计算结果中除了吨水/年以外，其余单位都被消掉。

每年所需的氟化钠的质量，以吨表示，为

$$\left(\frac{1.89\times10^9\ \text{t}\ 水}{年}\right)\left(\frac{1\text{t}\ 氟}{10^6\text{t}\ 水}\right)\left(\frac{1\text{t}\ 氟化钠}{0.45\text{t}\ 氟}\right)$$

$=4.2\times10^3\text{t}\ 氟化钠/年$

1.12　在空气质量检测实验中，空气以每分钟 26.2 L 的速度流经一个过滤器 48.0 h。因为吸附到固体颗粒物，过滤器质量增加了0.024 1 g。试以每立方米多少微克为单位表达空气中固体颗粒物的含量？

解 ☞　$[(0.024\ 1\ \text{g})(10^6\ \mu\text{g}/1\text{g})/(48.0\ \text{h})(60\ \text{min/h})]\times(1\ \text{min}/26.2\ \text{L})$
$\times(1\ \text{L}/1\ \text{dm}^3)\times(10\ \text{dm}/1\ \text{m})^3=\ ?\ \mu\text{g/m}^3$

答案估算如下：

$分子=2\times10^{-2}\times10^6\times1\times1\times1\times10^3=2\times10^7$

$分母=5\times10^1\times6\times10^1\times3\times10^1=9\times10^4$

分子/分母=222，或近似为 200

1.13　一物体重 420 g，体积为 52 cm³，试以 g/cm³ 为单位计算其密度？

解 ☞　$密度=\frac{质量}{体积}=\frac{420\ \text{g}}{52\ \text{cm}^3}=8.1\ \text{g/cm}^3$

1.14　试以 SI 单位制 kg/m³ 表示上题的密度？

解 ☞　$(8.1\ \text{g/cm}^3)\left(\frac{1\ \text{kg}}{1\ 000\ \text{g}}\right)\left(\frac{100\ \text{cm}}{1\ \text{m}}\right)^3=8.1\times10^3\ \text{kg/m}^3$

1.15　已知水银的密度是 13.6 g/cm³，求 300 g 水银所占的体积？

解 ☞　$体积=\frac{质量}{密度}=\frac{300\ \text{g}}{13.6\ \text{g/cm}^3}=22.1\ \text{cm}^3$

---

* 磅力，非法定单位。1 lbf=4.448 N。

** 英里，非法定单位。1 mi=1.609 km。

1.16 铸铁的密度是 7 200 kg/m^3.试以每立方英尺多少磅表示它的密度？

解 ☞ 密度 $=\left(\frac{7\,200\ kg}{m^3}\right)\left(\frac{1\ lb}{0.453\,6\ kg}\right)\left(\frac{0.304\,8\ m}{1\ ft}\right)^3=449\ lb/ft^3$

两个换算因数取自 1.1 题的计算结果。

1.17 一合金铸成盘子的形状，重 50.0 g。该盘子厚 0.250 in，直径为 1.380 in。求该合金的密度，以 g/cm^3 表示？

解 ☞ 体积 $=\left(\frac{\pi d^2}{4}\right)h=\left(\frac{\pi(1.380\ in)^2(0.250\ in)}{4}\right)\left(\frac{2.54\ cm}{1\ in}\right)^3=6.13\ cm^3$

合金的密度 $=\frac{质量}{体积}=\frac{50.0\ g}{6.13\ cm^3}=8.15\ g/cm^3$

1.18 锌的密度是 455 lb/ft^3。试求 9.00 cm^3 锌的质量？以克表示。

解 ☞ 首先以 g/cm^3 表达密度

$\left(455\frac{lb}{ft^3}\right)\left(\frac{1\ ft}{30.48\ cm}\right)^3\left(\frac{453.6\ g}{1\ lb}\right)=7.29\ g/cm^3$

$(9.00\ cm^3)(7.29\ g/cm^3)=65.6\ g$

1.19 蓄电池酸液的密度为 1.285 g/cm^3 并含有质量百分比为 38.0%的硫酸。试求 1 L 蓄电池酸液中含有多少克纯硫酸？

解 ☞ 1 cm^3 酸的质量为 1.285 g。那么 1 L(1 000cm^3)酸的质量应为1 285 g。由于酸的 38% 的质量是纯硫酸，那么 1 L 电池酸液中硫酸的克数为

$$0.380\times1\,285\ g=488\ g$$

在形式上，以上溶液能够按下面的方式书写：

$$硫酸的质量=(1\,285\ g\ 酸)\left(\frac{38\ g\ H_2SO_4}{100\ g\ 酸}\right)=488\ g\ 硫酸$$

此处换算因数为

$$\frac{38\ g\ H_2SO_4}{100\ g\ 酸}$$

仍然等于 1。虽然条件 38 g 硫酸=100 g 酸不像 1 in=2.54 cm 那样是普遍的事实，但在这种特殊事例中的确是每 100 g 酸液与 38 g 硫酸构成了定量联系。在数学上，把此题中的两个量看作是等价的量，因为一个量就意味着另一个量。在随后的一些章节中将会看到，除了普遍有效的换算因数外，还有许多仅在特定条件下才有效的换算因数。

1.20 (a)已知质量分数为 69.8 %的硝酸，其密度为 1.42 g/cm^3，求每 1 cm^3 的这种浓酸中含纯硝酸的质量？(b)计算 60.0 cm^3 的浓酸中含纯硝酸的质量？(c)求含 63.0 g 纯硝酸的浓酸的体积？

解 ☞ (a) 1 cm^3 的酸质量为 1.42 g。由于酸的全部质量的 69.8%是纯硝酸，那么 1 cm^3 的酸中所含硝酸的克数为

$$0.698\times1.42\ g=0.991\ g$$

(b) 60.0 cm^3 酸中硝酸的质量 $=(60.0\ cm^3)(0.991\ g/cm^3)=59.5$ g 硝酸

(c) 含有 63.0 g 纯硝酸的浓酸的体积为

$$\frac{63.0\ g}{0.991\ g/cm^3}=63.6\ cm^3\ 酸$$

温度

1.21 一个标准大气压下，乙醇(a)沸点为 78.5 ℃，(b)凝固点为－117 ℃。试将这些温度转换为华氏温标？

解 ☞ 使用换算公式：$t=\left[\frac{9}{5}\left(\frac{t}{℃}\right)+32\right]℉$

(a) $t=[9/5(78.5)+32]℉=(141+32)\ ℉=173\ ℉$

(b) $t=[9/5(-117)+32]℉=(-211+32)℉=-179\ ℉$

1.22 一个标准大气压下，汞(a)沸点为 675 ℉，(b)凝固点为－38.0 ℉。试将这些温度转化

为摄氏温标？

解 ☞ 使用换算公式：$t=\left[\frac{5}{9}\left(\frac{t}{°F}\right)-32\right]$℃

(a) $t=\frac{5}{9}(675-32)$ ℃ $=\frac{5}{9}(643)$ ℃ $=357$ ℃

(b) $t=\frac{5}{9}(-38.0-32.0)$ ℃ $=\frac{5}{9}(-70.0)$ ℃ $=-38.9$ ℃

1.23 试将(a)40 ℃，(b)－5 ℃转化为开氏温标？

解 ☞ 使用换算公式：$T=\left(\frac{t}{℃}+273\right)$K

(a) $T=(40+273)$K$=313$ K

(b) $T=(-5+273)$K$=268$ K

1.24 试将(a)220 K，(b)498 K转化为摄氏温标？

解 ☞ 使用换算公式：$t=\left(\frac{T}{K}-273\right)$ ℃

(a) $t=(220-273)$ ℃ $=-53$ ℃

(b) $t=(498-273)$ ℃ $=225$ ℃

1.25 在某项实验进行期间，实验室的温度升高了0.8 ℃，试以华氏温标表示这一温差？

解 ☞ 温度间隔的换算与温度读数的转换不同。对于温度间隔(见图1-

100 ℃＝180 ℉ 或 5 ℃＝9 ℉

因此 0.8 ℃＝(0.8 ℃)$\left(\frac{9\ ℉}{5\ ℃}\right)$＝1.4 ℉

补充习题

有关质量和长度的基础单位

1.26 (a)分别以千米、厘米和毫米表示3.69 m？(b)分别以厘米和米表示36.24 mm

解 ☞ (a) 0.003 69 km，369 cm，3 690 mm；

(b) 3.624 cm，0.036 24 m

1.27 确定以下单位的数量：(a) 10 in的毫米数？(b) 5 m的英尺数？(c) 4英尺3英寸的厘米数？

解 ☞ (a) 254 mm；(b) 16.4 ft；(c) 130 cm

1.28 将摩尔体积22.4 L分别转换成立方厘米、立方米和立方英尺？

解 ☞ 22 400 cm^3，0.022 4 m^3，0.791 ft^3

1.29 分别以毫克、千克和磅表示32 g的氧气重量？

解 ☞ 32 000 mg，0.032 kg，0.070 5 lb

1.30 求5.00 lb的硫酸铜是多少克？求4.00 kg的汞是多少磅？求1磅2盎司*的糖是多少毫克？

解 ☞ 2 270 g，8.82 lb，510 000 mg

1.31 一台报废汽车被压缩后重2 176 lb，试将其质量转换成：(a)千克；(b)吨；(c)美制吨(1 t＝2 000 lb)？

解 ☞ (a) 987 kg；(b) 0.987 t；(c) 1.088 美制吨

1.32 光的颜色与它的波长有关。最长的可见光线在可见光谱红端，其波长为7.8×10^{-7} m。试以微米、纳米和埃表示这个长度？

解 ☞ 0.78 μm，780 nm，7 800 Å

1.33 营养专家建议，平均每人每天所摄人的饮食中脂肪含量应不少于60 g。一盒巧克力饼干的配料表上标明"每小包含有3块饼干"和"每包含脂肪6克"。试问一个人可以吃多少块饼干才不超过推荐脂肪摄入量的50%？

---

* 盎司，非法定质量单位，1 oz＝28.349 g。

解 ☞　15 块饼干

1.34　在铂金属晶体中，最邻近的两个金属原子间的直线距离是 2.8 Å。求在这个方向的 1 cm 长度上能存在多少原子？

解 ☞　$3.5\times 10^{[illegible]}$

1.35　蝴蝶翅膀的蓝色虹彩是由极为微细的条纹引起的，电子显微镜测得这些条纹的间距为 0.15 μm。[illegible]用厘米表示这个间距？该间距如何与蓝光波长 4 500 Å 相比较？

解 ☞　1.5×10^{-5} cm，1/3 倍的蓝光波长

1.36　一个普通人每天大约需要 2.00 mg 的维生素 B_2。如果干酪是维生素 B_2 的惟一来源且每克干酪含[illegible].5 μg 的维生素 B_2，求一个人每天需要多少磅干酪？

解 ☞　0.80 磅/天

1.37　当一个健康人的血样被冲淡到它的初始体积的 200 倍，并且制成 0.10 mm 厚的薄层做显微检查时，发现在每 $100\times 10^{[illegible]}$ 平方微米的面积上平均有 30 个红细胞。(a)求每立方毫米有多少红细胞？(b)[illegible]知红细胞的平均寿命是一个月，且成人的血液体积是 5 L。求成人的骨髓每秒制造多少红细胞？

解 ☞　(a)6×10^{6} 个红细胞/mm³；(b)1×10^{7} 个红细胞/秒

1.38　一用于化学反应的多孔催化剂，其大多数材料的内部表面积为 800 m²/cm³。微孔体积占催化材料体积的 50%，另外的 50%体积是由作为骨架的固体物质占据。假设微孔都是均匀直径 d 和长度 l 的圆柱形细管，被测量的内表面积是细管的全部曲面积。求每个孔的直径？（提示：首先根据 l 和 d，通过圆柱体积公式 $V=\frac{1}{4}\pi d^2 l$，求出每 1 cm³ 容积中含有的细管数 n，再用表面积公式 $S=\pi dl$ 求出 n[illegible]细管的总表面积。）

解 ☞　25 Å

1.39　假设橡胶轮胎在公路上运行时，平均每接触一次地面从它的表面脱落一分子层厚的橡胶（此处所[illegible]的"分子"实际上就是一个单体单元）。假设分子的平均厚度是 7.50 Å，且轮胎面的半径为 35.6 cm，[illegible]为 19.0 cm，试求从匹兹堡到费城的 483 km 的旅途中，(a)轮胎半径减少了多少毫米？(b)从每个轮[illegible]上脱落的橡胶的体积为多少（以 cm³ 表示）？

解 ☞　(a)0.162 mm；(b)68.8 cm³

复合单位

1.40　已知水在 4 ℃时的密度为 1.000 g/cm³，计算在相同温度下以每立方英尺多少磅为单位的水的密度？

解 ☞　62.4 lb/ft³

1.41　参考 1.39 题，如果轮胎面的密度是 963 kg/m³，试计算在旅途中每个轮胎所丢失的质量克数？

解 ☞　66.3 g

1.42　硅胶通常被用作每上船运货物的防潮剂，以防货物受潮。已知硅胶的比表面积为每千克 6.0×[illegible]平方米，试用每克多少平方英尺为单位表示此比表面积的数值？

解 ☞　$6.5\times 10^{[illegible]}$ ft²/g

1.43　地球的自转周期为一天，它的时间长度正在以每世纪大约 0.001s 的速度有规律地增长。试求每[illegible]亿秒变长了多少？

解 ☞　每 $10^{[illegible]}$ 秒变长 3×10^{-4} s

1.44　已知海水中溴的平均质量比为百万分之 65。假设收率为 100%，求若提炼 0.61 kg 溴需要多少立方米海水？设海水的密度是 1.0×10^{3} kg/m³。

解 ☞　9.4 m³

1.45　一个重要的物理量具有 8.314 J 或 0.082 06 L · atm。试以此求升 · 大气压到焦耳的换算因数？

解 ☞　101.3 J/L · atm

1.46　已知 80.0 cm³ 的乙醇质量为 63.3 g，求乙醇的密度？

解 ☞　0.791 g/cm³

1.47 已知四氯化碳的密度是 1.60 g/cm³，求以升为单位的 10 kg 四氯化碳的体积?

解 ☞ 25 L

1.48 已知一种泡沫塑料的密度是 17.7 kg/cm³。求用它制成的宽 4.0 ft、长 8.0 ft，厚 4.0 ft 的绝缘板的质量(以磅表示)?

解 ☞ 11.8 lb

1.49 已知每 100 ft³ 空气大约重 8 lb。求它的密度? 分别以(a) 每立方英尺多少克，(b) 每升多少克，(c) 每立方米多少千克表示。

解 ☞ (a) 36 g/ft³；(b) 1.3 g/L；(c) 1.3 kg/m³

1.50 营养学家指出：食物的热量主要来自于脂肪、糖类和蛋白质，它们的含热量分别为 9.0cal/g、5.0cal/g 和 5.0cal/g。同时他们还建议美国人在所摄取的热量中来自脂肪的应小于 30 ，一种特定的早餐松饼含 14%的脂肪，64%的糖类及 7%的蛋白质(质量比)，余下的是水，不含热量 试问它是否符合推荐给美国人的配餐标准?

解 ☞ 符合，有 26%的热量来自脂肪

1.51 已知一个木块，体积为 10 in×6.0 in×2.0 in，重 3 磅 10 盎司。试以 SI 单位表 木块的密度?

解 ☞ 840 kg/m³

1.52 一合金被机械加工成一个圆盘。直径为 31.5 mm，厚度为 4.5 mm，在中心有 径为 7.5 mm 的孔。盘子重 20.2 g。试以 SI 单位表示该合金的密度?

解 ☞ 6 100 kg/m³

1.53 一玻璃容器空时重 20.237 6 g，当用 4 ℃的水填充到刻度时，重20.310 2 g。同 器被干燥，且用 4 ℃的某溶液填充到同样的刻度时，此时容器重20.330 0 g。求该溶液的密度?

解 ☞ 1.273 g/cm³

1.54 铅球重 321 g，被放入 个盛有异丙醇溶液的带刻度的圆柱容器中(该异丙醇 容液足以完全浸没球体)，结果醇液升高 28.3 ml。已知异丙醇溶液的密度为 0.785 g/cm³，求铅的密 (以 SI 单位表示)?

解 ☞ 1.13×10^4 kg/m³

1.55 一浓硫酸样品含质量分数为 95.7%的硫酸，其密度是 1.84 g/cm³。(a)求一 该酸中含多少克浓硫酸? (b)求多少立方厘米的该酸含 100 g 纯硫酸?

解 ☞ (a)1 760 g；(b)56.8 cm³

1.56 依据阿基米德原理可以快速测定密度。该原理指出，作用于一个被浸没的物体 浮力等于所排开液体的重力。如图 1-2 所示，一镁金属棒通过一细绳与天平相连保持平衡，在空 镁棒重 31.13 g。当镁棒完全浸没在一密度为 0.659 g/cm³ 的溶剂中时，质量为 19.35 g。试以 SI 单 表示该镁棒的密度?

解 ☞ 1 741 kg/m³

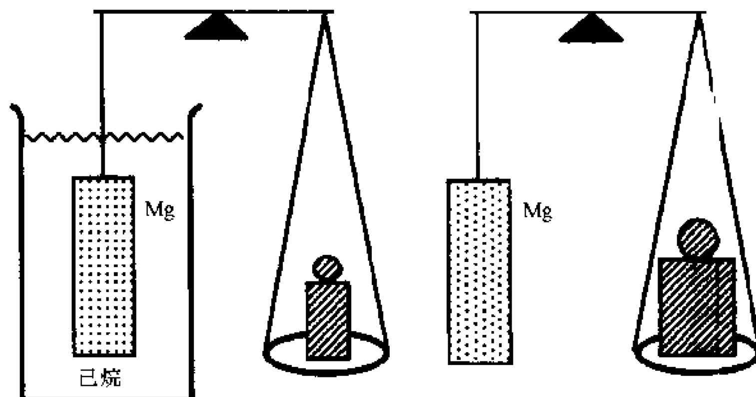


图 1-2　1.56 题图示

1.57 在电镀锡工艺中，形成厚度为 1 in 的百万分之三十的电镀层。已知锡的密度 7 300 kg/m³，求 1 kg 锡能覆盖多少平方米镀件?

解 ☞　180 m'

1.58　一片金板(密度为 19.3 g/cm³)重 1.93 mg 能被进一步加工成覆盖面为 14.5 cm² 的透明金箔。(a)求 1.93 mg 的金的体积? (b)求以纳米为单位的薄层的厚度?

解 ☞　(a)1.00×10⁻⁴cm³;(b)690 Å

1.59　一毛细管按照如下的方法测定管径。一个干净的毛细管重 3.247 g。将汞吸入毛细管,在显微镜下观察其占有的长度是 23.75 mm。盛汞毛细管的重量为 3.489 g。已知汞的密度是 13.60 g/cm³。假定毛细管口是规则的圆筒,求管口的直径?

解 ☞　0.98 mm

1.60　位于美国加利福尼亚州国家红杉公园的谢尔曼将军树被认为是"最大的活生物"。如果假设整个树干的密度为 850 kg/m³。并把树的两个支于近似看作两个截头圆锥体,上下直径分别是 11.2 m 和 7.6 m,及 5.6 m 和 3.3 m,且高度分别为 2.4 m 和 80.6 m。截头圆锥体是锥体的一部分,并由两个平行面限定着,其体积由下面公式给出:

$$\frac{1}{3}\pi h(r_1^2 + r_2^2 + r_1 r_2)$$

这里 h 是高度,r_1 和 r_2 是截头圆锥体上下底的半径。试计算树干的质量?

解 ☞　1.20×10^6 kg=1 200 t

温度

1.61　(a)将 88 °F转换成℃温标,16 °F转换成℃温标,130 °F转换成℃温标;(b)将 35 ℃转换成°F温标,2 ℃转换成°F温标,-29 ℃转换成°F温标。

解 ☞　(a)31 ℃,-9 ℃,54 ℃;(b)95 °F,36 °F,-20 °F

1.62　转换下列温度:-149.7 ℃转换成°F温标;-396.0 °F转换成℃温标;1 555 ℃转换成°F温标。

解 ☞　-237.5 °F,-237.8 ℃,2831 °F

1.63　干冰的温度(常压下的升华温度)是-109 °F。它比一种醚的沸腾温度-88 ℃,高还是低?

解 ☞　高

1.64　1714 年 Gabriel Fahrenheit 提出了他的温标零点,即规定冰和盐的等量混合物的温度为零度,并把已知的普通动物的最高体温定为 100 度。试用摄氏度表示这两个极端的温度?

解 ☞　-17.8 ℃,37.8 ℃

1.65　金属钠有一个非常宽的液体范围,在 98 ℃熔化,892 ℃沸腾。试分别以摄氏、开氏和华氏温标表示液体钠的温度范围?

解 ☞　794 ℃,794 K,1 429 °F

1.66　试将 298 K,892 K,163 K 转换成摄氏温度?

解 ☞　25 ℃,619 ℃,-110 ℃

1.67　试以华氏温标表示 11 K 和 298 K?

解 ☞　-440 °F,77 °F

1.68　将 23 °F转换为摄氏和开氏温标。

解 ☞　-5 ℃,268 K

1.69　求在多少度时,摄氏和开氏温标有相同的读数?

解 ☞　-40°

1.70　据报道一经水稳定化的电弧已经达到 25 600 °F的温度。求在绝对温标,这个温度与氧乙炔火焰温度 3 500 ℃的比率。

解 ☞　3.84

1.71　建立一个温标使水的凝固点和沸点分别为 100°和 400°,且温度的间隔是摄氏度间隔的固定的倍数。试问在这一温标中,绝对零度及硫的熔点(444.6 ℃)为多少度?

解 ☞　-719°,1 433.8°

第2章　原子、分子质量和摩尔质量

原子

805年John Dalton提出的原子论认为所有已知元素的原子都是等同的。此后几十年中，化学家们通过精确的定量化学分析，一直在寻求不同元素原子的相对质量。John Dalton原子论假说发表百年之后，人们对放射性物质研究表明，所有已知元素的原子并非全是等同的。

现代原子质量表已经承认了上述事实，原子的质量是用以区分同一元素的不同原子的特性之一。一种元素能以若干种同位素形式存在，同一种同位素的所有原子是等同的。

原子核

每个原子均具有一个带正电的核，原子总质量的99.9%以上集中于此。虽然原子核的结构尚未完全确知，但每个核可以被描述成是由两种不同的粒子所构成。这两种粒子就是质子和中子，它们具有几乎相等的质量，统称为核子。其中只有质子带有正电荷。原子核的电荷总量等于所含质子数乘以一个质子所带电荷。由于在所有自由粒子中尚未发现比一个质子带电量更小的电荷，所以在原子与原子核研究中，把一个质子所带电量作为电荷的基本单位。在这一单位制中，核电荷就等于原子核的质子数。

任何元素的所有同位素原子都具有相同数目的质子。这一数目称为原子序数 Z，它是相应元素的基本特征。但不同同位素的原子核具有不同数量的中子，进而具有不同核子。核子总数 A，称为质量数，因此中子数等于 $A-Z$。一种元素的不同同位素的原子称为核素，将其质量数标在左上角以示区别。例如^{15}N表示质量数为15的氮核素。

相对原子质量

单个原子的质量很小。即便是最重的原子也不到 5×10^{-25} kg。为了方便，定义一种特殊的计量单位，从而不再用幂指数表示原子质量。这就是原子质量单位，用符号u表示（生物化学家有时把这一单位称为"道尔顿"），它等于^{12}C原子质量的1/12。因此，^{12}C的原子质量就应为12u；^{23}Na的原子质量为22.989 8u。表2-1给出某些核素的质量，这些核素将在本章和第二十一章中用到。

表2-1　某些核素的质量

^{1}H	1.007 83u	^{12}C	12.000 00u	^{17}O	16.999 13u	^{35}Cl	34.968 85u
^{2}H	2.014 10	^{13}C	13.003 35	^{18}O	17.999 16	^{37}Cl	36.965 90
^{3}H	3.016 05	^{14}C	14.003 24	^{18}F	18.000 94	^{36}Ar	35.967 55
^{4}He	4.002 60	^{16}C	16.014 70	^{18}Ne	18.005 71	^{38}Ar	37.962 73
^{6}He	6.018 89	^{14}N	14.003 07	^{28}Si	27.976 93	^{40}Ar	39.962 38
^{6}Li	6.015 12	^{15}N	15.000 11	^{29}Si	28.976 49	^{87}Rb	86.909 19
^{7}Li	7.016 00	^{16}N	16.006 10	^{30}Si	29.973 77		
^{7}Be	7.016 93	^{16}O	15.994 91	^{32}S	31.972 07		

各种同位素对于大多数化学反应没有明显的差别。例如，在所有铁矿石、陨石以及人工合成的各种铁化合物中，^{54}Fe、^{56}Fe、^{57}Fe和^{58}Fe四种铁核素的百分含量均分别为5.8%、91.8%、2.1%和0.3%。对于化学研究，通常仅需要知道在这种天然同位素混合物中铁原子的平均质量。这种平均质量也采用原子质量单位标度，并用符号 $A_r(E)$表示，E是具体元素的化学符号。原子质量应被理解为同种元素原子的平均质量，而在讨论某种核素的具体原子时，则采用核素原子质量概念。本书附录中列出的 A_r 值可以说是所有化学重量计算的基础数据。过去

A_r 值是通过精确化学分析获得，但几乎所有的现代 A_r 值都是通过质谱测得的各核素原子质量再加权平均而得。

摩尔

任何一个普通的化学实验都包含着巨大数量的原子或分子的反应。为了方便起见，定义一个新术语，摩尔。可以把摩尔理解为一个庞大的具有确定数量的基本化学粒子的集合，用以衡量参与一个实际化学反应的粒子的数量。事实上，在国际单位制中，摩尔被作为衡量物质数量的独立单位，即物质的量。mol 是这一单位的缩写。一摩尔任何元素的原子数量恰好与 12 g纯^{12}C中的碳原子数目相同。这个数量称为 Avogadro 常量 N_A，其数值与 u 值（见表2-1）有关，如下所示：

1 mol ^{12}C 原子的质量 $= N_A \times$（一个^{12}C原子的质量）

$$12\ \mathrm{g/mol} = N_A \times 12\mathrm{u}$$

$$N_A = \frac{12\ \mathrm{g/mol}}{12\mathrm{u}} = \frac{1\ \mathrm{g/mol}}{1\mathrm{u}} = \frac{1\ \mathrm{g/mol}}{(1.660\ 54 \times 10^{-27}\ \mathrm{kg})(10^3\ \mathrm{g/kg})}$$

$$= 6.022\ 1 \times 10^{23}\ /\mathrm{mol}$$

在 N_A 表达式中，所有的单位都被约掉，只剩下 mol 留在分母中，记作 mol^{-1}。

现在让我们来考虑一摩尔其他元素的原子和原子质量 A_r。某元素的原子的平均质量为 A_ru，一摩尔这种元素的原子的质量为 $N_A \times A_r$u，或简化为 A_rg/mol。换句话说，任何元素原子的摩尔质量，单位为 g/mol 时数值上等于其原子质量。因此，一摩尔金即为 197.0 g 金。

正如下面将要看到的，摩尔不仅用于表示 N_A 个原子，还可以表示 N_A 个某类基本粒子的集合。例如，化学式单元、分子和带电粒子等。

符号、化学式和摩尔质量

元素符号用于标识特定元素，从而区别于其他元素。在化学式中元素符号表示一种原子。分子形态物质是由一些单独的分子所组成，在每种分子中两个或两个以上的原子被牢固地键合在一块。分子式是由组成分子的一些原子的符号所构成。例如，二氧化碳的分子式是 CO_2。下脚标 2 表示在每个分子中除了一个碳原子外，还含有两个氧原子。在原子质量单位中 CO_2 分子质量就是碳原子质量和两倍的氧原子质量的加和。按上述解释，CO_2 的摩尔质量等于以克为单位的 CO_2 分子质量，即分子质量为 12.0+2(16.0)=44.0u，摩尔质量为 44.0 g。那么 1 mol 二氧化碳就等于 44.0 g，CO_2 化学式也表示 1 mol 二氧化碳。

自然界中许多常见的物质都是离子型的。在这种物质中，以带电粒子形式存在的原子（称为离子），规则地排列于庞大的空间列阵中。此时化学式则表示分子中所含元素的原子的相对数目。

Fe_3O_4 表示化合物中每有 4 个氧原子就存在 3 个铁原子。如果下脚标只表示分子中所含元素的原子之间最简单的相对数目比，则这种化学式称为实验式。Fe_3O_4 就是一例，它是表示这种特定铁氧化物的符号。在其他章节中，Fe_3O_4 还用于表示该化合物的一种特殊数量，即含有 3 mol 的铁原子和 4 mol 的氧原子。这一数量的化合物含有 N_A 个最简化学式单元（此单元含有 3 个铁原子和 4 个氧原子），故称为 1 mol Fe_3O_4。Fe_3O_4 的摩尔质量在数值上与化学式单元的 u 值相等，即 3(55.58)+4(16.00)=231.55u。因此，1 mol Fe_3O_4 为 231.55 g Fe_3O_4。

术语"原子量*"要比"原子质量"更通用，同样"分子量*"比"摩尔质量"更通用。有些作者用分子重量表示摩尔质量，甚至是在离子型物质中。由于"重量"是力而不是质量，因此不提倡这种表示法。可是对于初学者应该知道这些习惯用法，因为它们在化学文献中时有出现。

---

* 非法定用法。"原子量"应称为"相对原子质量"，"分子量"应称为"相对分子质量"。为了保持原书风格，中文译本保留了原书的用法。

"摩尔质量"概念的提出是一项极受欢迎的改进，这是因为它的适用性极为普遍，例如，分子 Avogadro 数、离子 Avogadro 数、化学式单元 Avogadro 数以及独立原子 Avogadro 数。例如，金的摩尔质量为 197.0 g/mol；氢氧根离子 OH^- 的摩尔质量为 17.0 g/mol

习题解答

原子质量

2.1 质谱分析表明，天然硅的三种同位素原子的丰度分别为 92.23% ^{28}Si、4.67% ^{29}Si 和 3.10% ^{30}Si。根据核素质量求算硅的原子质量？

解 ☞ 原子质量是三种核素的平均质量，并按各自的相对丰度加权。核素质量见表 2-1。

$A_r=(0.922\,3)(27.977)+(0.046\,7)(28.976)+(0.031\,0)(29.974)$

$=25.803+1.353+0.929=28.085$

2.2 天然碳由 ^{12}C 和 ^{13}C 所组成，已知碳的原子质量为 12.011 12，求每种同位素在碳样品中的百分含量？

解 ☞ 设 ^{13}C 的百分含量为 x，那么 $100-x$ 则为 ^{12}C 的百分含量。

$$A_r=12.011\,12=\frac{(12.000\,00)(100-x)+(13.003\,35)x}{100}$$

$$=12.000\,00+\frac{(13.003\,35-12.000\,00)x}{100}=12.000\,00+(0.010\,033\,5)x$$

$$x=\frac{12.011\,12-12.000\,00}{0.010\,033\,5}=\frac{0.011\,12}{0.010\,033\,5}=1.108\%\ ^{13}C$$

$$100-x=98.892\%\ ^{12}C$$

2.3 在 1961 年以前采用的物理原子质量标度中规定 ^{16}O 的原子质量为 16.000 00，并以此作为标准。试问在这一标度中，^{12}C 的物理原子质量为多少？

解 ☞ 任何两种核素的质量比值都与所选取的参照标准无关。

$$\left(\frac{^{12}C\text{的}A_r}{^{16}O\text{的}A_r}\right)_{\text{旧标度}}=\left(\frac{^{12}C\text{的}A_r}{^{16}O\text{的}A_r}\right)_{\text{现行标度}}=\frac{12.000\,00}{15.994\,91}$$

或

$$(^{12}C\text{的}A_r)_{\text{旧标准}}=(16.000\,00)\left(\frac{12.000\,00}{15.994\,91}\right)=12.003\,82$$

2.4 1.527 6 g $CdCl_2$ 的样品经电解工艺转化成金属镉和不含镉的产物。所得金属镉的重量为 0.936 7 g，已知氯的原子质量为 35.453，试求本实验中 Cd 的原子质量？

解 ☞ 本书是采用化学工作者所用的单位，摩尔，来规定物质的数量。用 $n(X)$ 和 X 分别表示物质的摩尔数和化学成分。因为在多数实验室中物质的质量是通过称重测定的，所以通常用"重量"代替"质量"（尽管使用"质量"更为准确），正如本题第二句中的情况。在不致造成分歧的前提下，本书将沿用这种惯用法，不再赘叙"质量"和"重量"的区别。在这种情况下，我们首先可由产品的重量求算 Cl 的摩尔数。

$CdCl_2$ 的重量 = 1.527 6 g

在 $CdCl_2$ 中 Cd 的重量 = 0.936 7 g

在 $CdCl_2$ 中 Cl 的重量 = 0.590 9 g

$$n(Cl)=0.590\,9\text{ g}\times\frac{1\text{ mol}}{35.453\text{ g}}=0.016\,667\text{ mol}$$

根据化学式 $CdCl_2$ 可知，Cd 的摩尔数恰好是 Cl 的摩尔数的一半。

$$n(Cd)=\frac{1}{2}n(Cl)=\frac{1}{2}(0.016\,667)=0.008\,333\text{ mol}$$

则 Cd 原子的摩尔质量* 为

---

* 译者注：原书此处有误，作者把"原子质量"与原子的"摩尔质量"混为一谈。实际上二者是有联系的两个不同概念。在 1973 年国际计量局公布的原子质量单位中，虽然二者在数值上相等，但各自单位不同，分别为 u 和 g/mol。在本章其他题目中也有类似问题，不再一一作解释。

Cd的摩尔质量 $=\frac{0.9367\ g}{0.008333\ mol}=112.41\ g/mol$

在原子质量单位中,Cd的原子质量在数值上等于其摩尔质量,单位为u,

$A_r(Cd)=112.41u$

2.5 在化学法测定钒的原子质量的实验中,使2.8934 g的纯 $VOCl_3$ 经历一系列反应,使原料中所有氯全部转化成AgCl。所得AgCl的重量为7.1801 g。假设Ag和Cl的原子质量分别为107.868和35.453,试求钒的原子质量的实验值?

解☞ 此题除了 $n(Cl)$ 必须通过 $n(AgCl)$ 求得外,其余步骤与2.4题相似。$VOCl_3$ 中的3个Cl原子转化为3个AgCl化学式单位,AgCl的摩尔质量为143.321(107.868和35.453之和)。

$$n(AgCl)=7.1801\ g\times\frac{1\ mol}{143.321\ g}=0.050098\ mol$$

由AgCl化学式,

$$n(Cl)=n(AgCl)=0.050098\ mol\ Cl$$

由 $VOCl_3$ 化学式,

$$n(V)=\frac{1}{3}n(Cl)=\frac{1}{3}(0.050098)=0.016699\ mol\ V$$

为了求得钒的重量,必须在 $VOCl_3$ 的称重样品中减去所含的氯和氧。如果用 $m(X)$ 来表示任意一化学组成为X的物质的质量,那么

$$m(X)=n(X)\times\mathscr{M}(X)$$

其中 $\mathscr{M}(X)$ 为X的摩尔质量。如果X是单原子,则 $\mathscr{M}(X)$ 就是 $A_r(X)$。

$$m(Cl)=n(Cl)\times A_r(Cl)=(0.050098\ mol)(35.543\ g/mol)=1.7761\ g\ Cl$$

由化学式 $VOCl_3$ 可知,$n(O)=n(V)$,

$$m(O)=n(O)\times A_r(O)=(0.016699\ mol)(15.999\ g/mol)=0.2672\ g\ O$$

$$m(V)=m(VOCl_3)-m(O)-m(Cl)$$

$$=(2.8934-0.2672-1.7761)\ g=0.8501\ g$$

$$A_r(V)=\frac{m(V)}{n(V)}=\frac{0.8501\ g}{0.016699\ mol}=50.91\ g/mol$$

所得结果与公认值稍有差别,是由于实验测定误差所致。

摩尔质量

2.6 计算(a)六氯铱(Ⅳ)酸钾 K_2IrCl_6 和(b)三氟硅烷 $SiHF_3$ 的摩尔质量。

解☞ 六氯铱(Ⅳ)酸钾不存在像实验式所描述的独立分子,而三氟硅烷是存在的。在两种情况中,"摩尔质量"都表示 N_A 倍化学式单元的质量,也就是以克为单位,数值上等于化学式中所有 A_r 之总和(对于每种元素是它的 A_r 值乘以化学式中该元素的原子个数)。

(a)	(b)
2 K=2(39.098)=78.20	1Si=1(28.086)=28.086
1Ir=1(192.22)=192.22	1H=1(1.008)=1.008
6Cl=6(35.453)=212.72	3F=3(18.9984)=56.005
摩尔质量=483.14	摩尔质量=86.089

应注意到,在u单位中,各原子质量有效数字或小数点后的位数并不完全相同。有关有效数字的内容见附录B。$A_r(Ir)$ 的数值精确到0.01u。为了使Cl原子质量的6倍精确到0.01u,有必要使用精度为0.001u的原子质量。同理,氟原子质量的精度也多取了一位,以保证加和结果的有效数字位数。

2.7 有0.400 mol的 H_2S,试计算该样品中(a) H_2S 的克数,(b)H和S的摩尔数,(c)H和S的克数,(d) H_2S 的分子数,(e)H和S的原子数?

解☞ 已知H和S的原子质量分别为1.008和32.066。H_2S 的分子量为 $2(1.008)+32.066=34.08$。

应注意到,没有必要将分子量精确到0.001u,尽管所用的原子量能达到此精度。因为此题中的限制因素是 $n(H_2S)$,其相对误差为1/400,分子量取34.08(相对误差小于1/3000)足以满足计算精度要求。

(a)化合物的克数=(摩尔数)×(摩尔质量)

H_2S 的克数=(0.400 mol)×(34.08 g/mol)=13.63 g H_2S

(b)1 mol H_2S 含有 2 mol H 和 1 mol S.因此 0.400 mol H_2S 应含有

$$(0.400\ \text{mol}\ H_2S)\left(\frac{2\ \text{mol H}}{1\ \text{mol}\ H_2S}\right)=0.800\ \text{mol H}$$

和 0.400 mol 的 S。

(c)元素的克数=(摩尔数)×(摩尔质量)

H 的克数=(0.800 mol)×(1.008 g/mol)=0.806 g H

S 的克数=(0.400 mol)×(32.066 g/mol)=12.83 g S

(d)分子数=(摩尔数)×(1 摩尔中所含分子数)

=(0.400 mol)(6.02×10^{23}分子/mol)=2.41×10^{23}分子

(e)原子数=(摩尔数)×(1 摩尔中所含原子数)

H 的原子数=(0.800 mol)×(6.02×10^{23}原子/mol)=4.82×10^{23}原子 H

S 的原子数=(0.400 mol)×(6.02×10^{23}原子/mol)=2.41×10^{23}原子 S

2.8 解答下列问题:(a)10.02 g 钙中含有多少摩尔钙原子?(b)92.91 g 磷中含有多少摩尔磷原子?(c)在 92.91 g 分子式为 P_4 的磷中含有多少摩尔 P_4 分子?(d)92.91 g 磷中含有多少原子?(e)92.91 g 磷中含有多少 P_4 分子?

解☞ 已知 Ca 和 P 的原子质量分别为 40.08 和 30.974,所以

1 mol Ca=40.08 g Ca　　1 mol P=30.974 g P

(a)$n(\text{Ca})=\dfrac{\text{Ca 的质量}}{\text{Ca 的原子质量}}=\dfrac{10.02\ \text{g}}{40.08\ \text{g/mol}}=0.250\ \text{mol}$ Ca 原子

(b)$n(\text{P})=\dfrac{\text{P 的质量}}{\text{P 的原子质量}}=\dfrac{92.91\ \text{g}}{30.974\ \text{g/mol}}=3.000\ \text{mol}$ P 原子

(c)P_4 的摩尔质量=(4)(30.974)=123.90,因此

$$n(P_4)=\frac{P_4\ \text{的质量}}{P_4\ \text{的摩尔质量}}=\frac{92.91\ \text{g}}{123.90\ \text{g/mol}}=0.750\ 0\ \text{mol}\ P_4\ \text{分子}$$

(d)P 的原子数=(3.000 mol)(6.022×10^{23}原子/mol)=1.807×10^{24}原子 P

(e)P_4 的分子数=(0.750 0 mol)(6.022×10^{23}分子/mol)=4.517×10^{23}分子 P_4

2.9 将下列化合物的质量换算成相应的摩尔数:(a)6.35 g CO_2;(b)9.11 g SiO_2;(c)15.02 g $Ca(NO_3)_2$。

解☞ 由附录中原子质量表或元素周期表查出相应的原子质量,并得到

CO_2 的摩尔质量=12.01+2(16.00)=44.01 g/mol

SiO_2 的摩尔质量=28.09+2(16.00)=60.09 g/mol

$Ca(NO_3)_2$ 的摩尔质量=40.08+2[14.01+3(16.00)]=164.10 g/mol

(a)CO_2 的摩尔数=6.35 g×(1 mol/44.01 g)=0.144 3 mol CO_2

(b)SiO_2 的摩尔数=9.11 g×(1 mol/60.09 g)=0.151 6 mol SiO_2

(c)$Ca(NO_3)_2$ 的摩尔数=15.02 g×(1 mol/164.10 g)=0.091 5 mol $Ca(NO_3)_2$

(a)的计算结果属于 CO_2 分子数量的测量值,因为正常情况下 CO_2 为气态,CO_2 分子间呈离散状态,具有分子独自的物理特性。而 SiO_2 则是复杂的结晶固体(石英),在这种结构中,每个硅邻接的氧原子数超过两个,每个氧周围邻接的硅也不止一个,因此不存在单个 SiO_2 分子。(b)的计算结果仅表示 SiO_2 化学式单元的数量。$Ca(NO_3)_2$ 是离子型晶体,所给的样品中含有0.091 5 mol的钙离子和2×0.091 5 mol的硝酸根离子。

倍比定律

2.10 有三种常见氮氧化物气体,它们的元素组成:(A)笑气含 63.65% N,(B)无色气体含 46.68% N,(C)棕色气体含 30.45% N。试用这些化合物说明倍比定律。

解☞ 根据倍比定律,当两种元素 A 和 B 相互化合生成几种不同化合物时,与给定量的元素 A 相化合的 B 元素的质量互成简单整数比。

每种化合物均为 100 g 时,N 和 O 的质量,以及与每克 O 化合的 N 的质量分别为

	化合物 A	化合物 B	化合物 C
N(g)	63.65	46.68	30.45
O(g)	36.35	53.32	69.55
N(g)/O(g)	1.751 0	0.875 5	0.437 8

显然，氮在三种化合物中的百分含量值不会因同除其中的最小数值而发生变化。

$$1.751\,0 : 0.875\,5 : 0.437\,8 = \frac{1.751\,0}{0.437\,8} : \frac{0.875\,5}{0.437\,8} : \frac{0.437\,8}{0.437\,8} = 4.000 : 2.000 : 1.000$$

在分析精度范围内，氮的相对数量的确是互成简单整数比，4、2 和 1。

倍比定律曾对验证 Dalton 原子论作出过重要贡献。这一定律是在相对原子量概念建立之前发现的(例如在本题中并不涉及 A_r 值)。但它是根据原子论的基本假设提出来的，即同一元素的所有原子具有相同的质量，以及组成化合物的各元素之间存在着简单整数比例关系。

补充习题

原子质量

2.11 天然氩有三种同位素，已知在某物质中三种同位素的百分含量分别为：0.34% ^{36}Ar、0.07% ^{38}Ar 和 99.59% ^{40}Ar。试利用表 2-1 数据求算氩的相对原子质量？

解 ☞　39.94

2.12 天然硼是由 80.22% ^{11}B(其相对核素质量为 11.009)和 19.78%的另一种同位素组成。已知硼的相对原子质量为 10.810，试求另一种同位素的相对核素质量？

解 ☞　10.01

2.13 天然氯仅有 ^{35}Cl 和 ^{37}Cl 两个同位素。已知相对原子质量为35.452 7，试求同位素百分含量？

解 ☞　24.23%　^{37}Cl

2.14 已知氮的相对原子质量为 14.006 74，试求天然氮中 ^{15}N 和 ^{14}N 两同位素原子的比值？少量的 ^{16}N 可忽略不计。

解 ☞　0.003 69

2.15 从前曾经使用过的化学原子质量标度是以天然氧的原子量为 16.000 0 作为基准。已知在现行标度中氧和银的原子质量分别为 15.999 4 和 107.868 2，试求在旧标度中银的原子质量？

解 ☞　107.872

2.16 在早期的物理标度(^{16}O=16.000 0)中，^{90}Sr 的核素质量为 89.936。试计算在现行标度中(^{16}O 为 15.994 9)^{90}Sr 的核素质量？

解 ☞　89.907

2.17 通过原子质量测定实验，测得 3.769 2 g 的 $SnCl_4$ 中含有锡 1.717 0 g。已知氯的原子质量为 35.453，求在这一实验中待测锡的原子质量？

解 ☞　118.65

2.18 12.584 3 g 的 $ZrBr_4$ 被溶解并经历了若干步反应后，所有的溴都生成 AgBr 而沉降出来。测得 AgBr 产物中银的含量为 13.216 0 g。假设 Ag 和 Br 的原子质量分别为 107.868 和 79.904，试求 Zr 的原子质量？

解 ☞　91.23

2.19 在测定硫原子质量的实验中，用硫酸分解 6.298 4 g Na_2CO_3，由重量分析得知产物 Na_2SO_4 为 8.438 0 g。已知在该反应中，原料中的所有钠全部转化成 Na_2SO_4 产物。试计算硫的原子质量？

解 ☞　32.017

摩尔质量

2.20 求算下列各物质的相对分子质量(答案精确到 0.01u)：(a) LiOH；(b) H_2SO_4；(c) O_2；(d) S_8；

(e)$Ca_3(PO_4)_2$；(f)$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$。

解 ☞　(a)23.95；(b)98.08；(c)32.00；(d)256.53；(e)310.18；(f)859.28

2.21　试求 1mol 下列化合物中各组成元素的质量(克)和原子数目。(a)CH_4；(b)Fe_2O_3；(c)Ca_3P_2。

解 ☞　(a)12.01 g C，4.032 g H；6.02×10^{23}原子 C，2.41×10^{24}原子 H

(b)111.69 g Fe，48.00 g O；1.204×10^{24}原子 Fe，1.81×10^{24}原子 O

(c)120.23 g Ca，61.95 g P；1.81×10^{24}原子 Ca，1.204×10^{24}原子 P

2.22　计算 1mol 下列各常见物质的克数。(a)方解石 $CaCO_3$；(b)石英 SiO_2；(c)蔗糖 $C_{12}H_{22}O_{11}$；(d)石膏 $CaSO_4\cdot2H_2O$；(e)铅白；$Pb(OH)_2\cdot2PbCO_3$。

解 ☞　(a)100.09 g；(b)60.09 g；(c)342.3 g；(d)172.2 g；(e)775.7 g

2.23　以千克为单位求算下列三种物质的平均质量。(a)一个氦原子；(b)一个氯原子；(c)一个镍原子。

解 ☞　(a)6.65×10^{-27} kg；(b)3.15×10^{-26} kg；(c)3.94×10^{-25} kg

2.24　求算下列各物质一个分子的质量。(a)CH_3OH；(b)$C_{50}H_{122}$；(c)$C_{1200}H_{2000}O_{1000}$

解 ☞　(a)5.32×10^{-26} kg；(b)1.40×10^{-24} kg；(c)5.38×10^{-23} kg

2.25　求算下列已知重量的各元素原子的摩尔数。(a)32.7 g Zn；(b)7.09 g Cl；(c)95.3 g Cu；(d)4.31 g Fe；(e)0.378 g S。

解 ☞　(a)0.500 mol；(b)0.200 mol；(c)1.50 mol；(d)0.077 2 mol；(e)0.0118 mol

2.26　求算下列已知重量的各物质的摩尔数。(a)24.5 g H_2SO_4；(b)4.00 g O_2。

解 ☞　(a)0.250 mol；(b)0.125 mol

2.27　计算(a)在 132.4 g $Cd(NO_3)_2\cdot4H_2O$ 中 Cd 和 N 的摩尔数；(b)同重量该化合物中水的分子数。

解 ☞　(a)0.429 mol Cd，0.858 mol N；(b)1.033×10^{24}分子 H_2O

2.28　计算(a)1 mol FeS_2 和(b)1 kg FeS_2 中 Fe 和 S 的摩尔数？(c)求算 1 kg FeS_2 中含有多少千克 S?

解 ☞　(a)1 mol Fe，2 mol S；(b)8.33 mol Fe，16.7 mol S；(c)0.535 kg S

2.29　在某些市政供水源中含有 0.10ppb* 的氯仿 $CHCl_3$。在一滴 0.05 mL 这种水中含有多少 $CHCl_3$ 分子?

解 ☞　2.5×10^{10}

倍比定律

2.30　一未知元素 X 与氧组成氧化物，X 在各氧化物中的百分含量分别为 77.4%、63.2%、69.6%和 72.0%。已知百分含量为 77.4%的氧化物是 XO，试用倍比定律推测未知元素以及其他氧化物是什么？

解 ☞　在四种氧化物中，与确定数量的 O 相结合的 X 的相对数量分别为 2、1、4/3 和 3/2，而与确定数量的 X 相结合的 O 的相对数量则分别为 1、2、3/2 和 4/3。因为 $A_r(X)=54.9$，故 X 是 Mn，其他氧化物实验式应该是 MnO_2、Mn_2O_3 和 Mn_3O_4。

---

* ppb 现为禁用数值表达方法，1ppb 相当于 1×10^{-9}。

第3章　分子式和组成的计算

从组成推断实验式

正如在第二章所定义的，一个实验式是用最小可能的整数来表示化合物中不同元素的相对原子个数。这些整数可以通过在一定质量的化合物中转变组分的质量组成数据为元素的数量组成（用摩尔数表示）得到。考虑某种化合物，经分析其含有 17.09%镁元素，37.93%铝元素和 44.98%氧元素（除非有相应说明，否则所指百分率都是指质量百分率，也就是 100 g 化合物中含该元素的克数）。表 3-1 给出了一个处理数据的系统方案。

表 3-1　确定化合物实验式的步骤

(1) 元素 E	(2) 一定量的化合物（在此例中 100 g）中含有的 E 的质量 $m(E)$	(3) E 原子质量 $A_r(E)$	(4) 元素 E 的摩尔量 $n(E)=\frac{m(E)}{A_r(E)}$	(5) $\frac{n(E)}{最小的\ n(E)值}$
Mg	17.09 g	24.31 g/mol	0.703 mol	1.00
Al	37.93 g	26.98 g/mol	1.406 mol	2.00
O	44.98 g	16.00 g/mol	2.812 mol	4.00

在栏(4)中的数字是对应元素原子在选定 100 g 为基础的一定质量化合物中的摩尔数。给栏(4)中的每一个数据乘或除一个数，将会使其中的数据保持相同的比率。栏(5)中的一组数据是这样得来的，将每一个 $n(E)$ 除以栏(4)中最小的一个数，0.703。栏(5)表达了原子的相对摩尔数，因此也就是说原子本身即 Mg、Al 和 O 在化合物中的比例是 1∶2∶4，因此化合物的实验式是 $MgAl_2O_4$。

由分子式计算组成

对于一个化合物来说，一定的分子式表达了在该化合物中任意两种不同元素质量之间的确定关系，或任一元素质量与化合物整体质量之间的确定关系。此关系可以通过把分子式写成一个竖向的形式而很好地看出来，就像在表 3-2 中的化合物 Al_2O_3 的形式。

表 3-2　由分子式计算组成举例

(1)	(2) 每摩尔化合物中的 $n(E)$	(3) 元素原子量 $A_r(E)$	(4) 每摩尔化合物中的元素质量 $m(E)=n(E)\times A_r(E)$	(5) 每克化合物中的 $m(E)$
Al_2	2 mol	27.0 g/mol	54.0 g	$\frac{54.0\ g\ Al}{102.0\ g\ Al_2O_3}=0.529\ g\ Al/g\ Al_2O_3$
O_3	3 mol	16.0 g/mol	$\underline{48.0}$ g	$\frac{48.0\ g\ O}{102.0\ g\ Al_2O_3}=\underline{0.471}\ g\ O/g\ Al_2O_3$
Al_2O_3	1 mol		相对分子质量＝102.0	核对：1.000

栏(4)中各元素对应的各项之和等于化合物的相对分子质量。栏(5)中各项代表化合物中不同元素的质量分数。这些数字并没有单位(g/g)，且用任何质量单位表示都是不变的。因此，1 g(或磅、吨等) Al_2O_3 含有 0.529 g(或磅、吨等) Al 和 0.471 g(或磅、吨等) O。很明显，任意一种化合物的各项组成的分数之和必须为 1.000。

铝元素在 Al_2O_3 中的百分比是指 100 份重量的 Al_2O_3 含有多重的 Al，通常表示为分数的 100 倍，因此铝和氧的百分比分别是 52.9%和 47.1%，任意化合物中各组成部分的百分比之

和必须是 100.0%。

有时一种物质的组成会以一种特殊元素的简单化合物形式表示，例如，玻璃中的铝元素的含量会被表示为 1.3% Al_2O_3。这就意味着如果在 100 g 玻璃中所有的铝都转化为 Al_2O_3，那么 Al_2O_3 的重量会是 1.3 g，但这一习惯并不意味着玻璃中的铝元素都以 Al_2O_3 的形式存在。在很多例子中，氧化物符号是由于历史上给复杂物质错误地指定化学结构式所致。无论起因如何，利用换算因子（如表 3-2 中栏(5)所示）将氧化物形式表示的数据转变为直接元素组成数据或反过来将直接元素成分转变为氧化物形式表示的成分是一个简单的过程。该比例

$$\frac{54.0\ \text{g Al}}{102.0\ \text{g}\ Al_2O_3} \quad 或 \quad \frac{102.0\ \text{g}\ Al_2O_3}{54.0\ \text{g Al}}$$

被叫做换算因数，可被用于数字计算（参见习题 1.19 的解答）。

非化学计量因数

建立在化学式和方程式（第四章）基础上的数据计算被称为化学计量学。运用换算因数是很普遍的，甚至当相对比例不能由一个分子式来确定时也可以适用。考虑一个银合金的饰物，含有 86%的银。建立在此种组成上的换算因数，例如：

$$\frac{0.86\ \text{g Ag}}{1\ \text{g 合金}} \quad 或 \quad \frac{100\ \text{g 合金}}{86\ \text{g Ag}}$$

可被当作换算因数用于所有的含有这种特殊组成的合金中，并被称为非化学计量因数。

核素相对分子质量和化学式

通过组成元素的相对原子质量来计算一个化合物的相对分子质量是一个平均相对分子质量，它是由组成元素的各同位素质量的平均值（以 u 为单位）来计算的。一个核素相对分子质量可被定义为：一个分子由特定的核素组成，与由普通原子量加和计算相对分子质量相同，加和核素相对原子质量得到核素相对分子质量。

质谱仪是一种区别不同的同位素组成粒子和度量它们的各自相对质量的仪器。如果一个未知化合物的核素质量被质谱仪准确的检测出来，该分子式通常会通过这些信息被直接推断出来，而不求助于数量的化学组成分析。

例 1 考虑三种气体 CO、N_2 和 C_2H_4。由于在三种气体所含元素的同位素中，在数量上 ^{12}C、^{16}O、^{14}N 和 ^{1}H 占支配地位，所以质谱仪在三种气样中都会显示出该粒子相对分子质量大约是 28。如果仪器很精密，此三种气体可通过它们的核素质量轻易地被区分开，计算方法如下。

$^{12}C^{16}O$ 12.000 0
15.994 9
27.994 9 u

$^{14}N_2$ 2(14.003 07)=28.006 1u

$^{12}C_2{}^{1}H_4$ 2(12.000 0)=24.000 0
4(1.007 83)= 4.031 3
28.031 3u

例 2 求一个有机物的化学式，由质谱仪测定发现它的精确相对分子质量为 44.025。已知此化合物只可能含有 C、H、O、N 四种原子。

此分子式中碳原子数 n(C)至少为 1，否则此化合物就不是有机物。n(C)不能大于 3，因为 4 个碳原子的原子量将是 48，大于 44 了。对于 O 和 N 原子的个数也有类似的限制。符合质量限制的可能的 C、O 和 N 的组合在表 3-3 中栏(1)内表示出来。

表 3-3 由质谱实验数据推断未知有机物的化学式

(1) (C,O,N)主链	(2) 主链质量	(3) 44减去主链质量	(4) n(H, max)	(5) 分子式	(6) 核素相对分子质量
C	12	32	4		
C_2	24	20	6		
C_3	36	8	8	C_3H_8	44.063
CO	28	16	4		
CO_2	44	0	4	CO_2	43.990
C_2O	40	4	6	C_2OH_4	44.026
CN	26	18	5		
CN_2	40	4	6	CN_2H_4	44.037
C_2N	38	6	7	C_2NH_6	44.050
CON	42	2	5	$CONH_2$	44.014

栏(2)表示(C、O、N)主链的相对分子质量,栏(3)表示需要将质量数填补到相对分子质量44所需的氢原子数。与第9和15章所讨论的分子结构规则是一致的,栏(4)表示最大可能的H原子个数。其中的一条规则就是n(H,max)等于2倍的C原子数加上N原子数再加2。栏(5)显示了与总相对分子质量所有假设和规则相一致的允许的化学式。注意那些所有主链在栏(3)中的个数(少的质量用H原子数来补充)超过在栏(4)(化合价规律所允许的H的数量)中的个数已被淘汰。栏(6)列出了允许分子式的核素相对分子质量。通过表2-1计算,当计算的相对分子质量与实验值44.025比较时,可见C_2OH_4是惟一的符合数据的分子式,因此它一定是此物质的化学式[并非所有在栏(5)中被允许的分子式都能代表稳定的化学物质。然而,它们可能代表一个质谱仪读数,包括稳定化合物和离子或降解碎片]。

习题解答

分子式计算

3.1 通过分析如下百分比来获得一个碳氢化合物的实验式:C=85.63%,H=14.37%。

解 ☞ 以100 g化合物为基础,计算过程列于下表:

E	m(E)	A_r(E)	n(E)=m(E)/A_r(E)	n(E)/7.129 mol
C	85.63 g	12.011 g/mol	7.129 mol	1.000
H	14.37 g	1.008 g/mol	14.26 mol	2.000

这里E=元素;m(E)=每100 g化合物所含的元素质量;A_r(E)=元素的原子质量;n(E)=每100克化合物所含的元素物质的量,用原子的摩尔数表示。

用n(E)除以n(C)的过程等价于求出了每一个碳原子配合几个其他的元素。H与C的分子数量比是2∶1。因此,实验式是CH_2。虽然分子式C_2H_4、C_3H_6、C_4H_8等,表现了和CH_2相同的百分组成,但实验式是取可能的最小整数。

分子式CH_2并没有对应的物质。必须得到确定分子质量才能确定分子式。如果此碳氢化合物是一种气体或易挥发液体,它的相对分子质量可以通过气体密度推算出来,正如在第5章中所讲的。假定此分子的分子质量是55 g/mol,它的分子式是什么呢?

CH_2分子单元的相对分子质量14。因为55是非常接近4×14(但却与3×14或5×14相差很远),此化合物一定是C_4H_8。

3.2 一种化合物经分析其组成如下:K=26.57%、Cr=35.36%、O=38.07%,试推断此化合物的实验式?

解 ☞ 以100 g化合物为准,表格式解答如下。

(1) E	(2) $m(E)$	(3) $A_r(E)$	(4) $n(E)=m(E)/A_r(E)$	(5) $n(E)/0.6800\ mol$	(6) $[n(E)/0.6800\ mol]\times 2$
K	26.57 g	39.10 g/mol	0.6800 mol	1.000	2
Cr	35.36 g	52.00 g/mol	0.6800 mol	1.000	2
O	38.07 g	16.00 g/mol	2.379 mol	3.499	7

对照以前的例子可见，栏(5)中并非都为整数。为了满足道尔顿原子理论原理，同一化合物中的两个元素的比例应该是一个最小的整数。考虑到实验或计算中的不确定因素，我们可以将栏(5)中的3.499这一项在允许的误差范围之内记为3.500或7/2，实际上的最小整数比。通过给栏(5)中的每一项乘以2，我们得到了一组正确的代表了化合物原子之间相对数量的最小整数[栏(6)]。可见分子式就是$K_2Cr_2O_7$。

3.3　一份15.00 g的水合无机盐样品$Na_2SO_4 \cdot xH_2O$，发现其中含水7.05 g，试确定该盐的实验式？

解☞　水合物是指那些水分子与其他化合物分子非紧密键合而成的化合物。在加热这些化合物时，H_2O分子通常会被除掉，而当在加湿时它又会还原回去。Na_2SO_4和H_2O可被认为是该化合物的两个组成单元，可用它们的化学单位质量代替原子质量。显而易见，此例中15.00 g化合物用表格式分析方法更易找出该化合物的分子式(它含有15.00−7.05=7.95 g Na_2SO_4)。

X	$m(X)$	$M(X)$	$n(X)=m(X)/M(X)$	$n(X)/0.0559\ mol$
Na_2SO_4	7.95 g	142.1 g/mol	0.0559 mol	1.00
H_2O	7.05 g	18.02 g/mol	0.391 mol	6.99

在允许的误差范围内H_2O和Na_2SO_4的摩尔比是7比1，实验式是$Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$。

3.4　一份2.500 g铀样品在空气中加热，生成的氧化物重2.949 g，试求出该氧化物的实验式？

解☞　2.949 g氧化物含有2.500 g U和0.449 g O(可通过反应后的质量减去反应前的质量来获得)。计算表明2.949 g氧化物含有0.028 06 mol氧原子和0.010 50 mol铀原子，或者说每摩尔铀原子对应2.672 mol氧原子。可以给出最小的乘数是整数3。

$$\frac{n(O)}{n(U)}=\frac{2.672\ mol\ O}{1.000\ mol\ U}=\frac{3(2.672\ mol\ O)}{3(1.000\ mol\ U)}=\frac{8.02\ mol\ O}{3.00\ mol\ U}$$

实验式是U_3O_8。

在计算时，必须注意根据分析精度需求来确定有效数字。如果2.67∶1乘以2，将得到5.34∶2，这个数据可以认为是5∶2，从而得到一个错误的答案。引起此错误是由于已经承认对氧进行分析时将有500分之34的误差。氧的质量0.419 g要求500份中只能有一个很小的误差。当乘以3时，得到8.02，可以看作8.00，氧的质量中800分之2的误差。显然此数据更可信。

3.5　1.367 g某有机化合物样品，在干燥的氧气流中燃烧产生3.002 g CO_2和1.640 g H_2O。如果原化合物中仅含有C、H和O，它的实验式是什么？

解☞　需要应用CO_2和H_2O的换算因数来求C和H在燃烧产物和原始物质中的含量。

$$m(C)=\frac{1\ mol\ C}{1\ mol\ CO_2}(3.002\ g\ CO_2)=\frac{12.01\ g\ C}{44.01\ g\ CO_2}(3.002\ g\ CO_2)=0.819\ g\ C$$

$$m(H)=\frac{2\ mol\ H}{1\ mol\ H_2O}(1.640\ g\ H_2O)=\frac{2(1.008\ g\ H)}{18.02\ g\ H_2O}(1.640\ g\ H_2O)=0.1835\ g\ H$$

原始物质中氧的含量不能从燃烧产物中得到，因为CO_2和H_2O一部分是从化合物中得来，另一部分是从燃烧时的氧气流中得来。然而，样品中氧的含量却可以这样来计算：

$$m(O)=m(化合物)-m(C)-m(H)=1.367-0.819-0.184=0.364\ g$$

现在就可以用普通的方法来解决问题了。1.367 g化合物中各元素原子的数量分别是：C，0.068 2；H，0.182 0；O，0.022 8。这些数据的比例是3∶8∶1，实验式是C_3H_8O。

组成问题

3.6　一片重3.178 g纯电解铜条在氧气流中加强热至完全变成3.978 g的黑色氧化物。求

该氧化物的百分组成?

解☞　　黑色氧化物的总质量=3.978 g

氧化物中铜的质量=3.178 g

氧化物中氧的质量=0.800 g

$$铜的含量=\frac{氧化物中铜的质量}{氧化物的总质量}=\frac{3.178\ g}{3.978\ g}=0.799=79.9\%$$

$$氧的含量=\frac{氧化物中氧的质量}{氧化物的总质量}=\frac{0.800\ g}{3.978\ g}=0.201=20.1\%$$

核对:$\overline{100.0\%}$

3.7　(a)分别确定 $FeCO_3$、Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 中铁的百分含量?(b) 2.000 kg Fe_2O_3 可获得多少千克铁?

解☞　(a)三种铁化合物的相对分子质量分别为:$FeCO_3$ 是 115.86、Fe_2O_3 是 159.69、Fe_3O_4 是 231.54。考虑每种化合物各为一摩尔。

$$Fe在FeCO_3中的含量=\frac{m(1\ mol\ Fe)}{m(1\ mol\ FeCO_3)}=\frac{55.847\ g}{115.86\ g}=0.482\ 0=48.20\%$$

$$Fe在Fe_2O_3中的含量=\frac{m(2\ mol\ Fe)}{m(1\ mol\ Fe_2O_3)}=\frac{2(55.847\ g)}{159.69\ g}=0.699\ 4=69.94\%$$

$$Fe在Fe_3O_4中的含量=\frac{m(3\ mol\ Fe)}{m(1\ mol\ Fe_3O_4)}=\frac{3(55.847\ g)}{231.54\ g}=0.723\ 6=72.36\%$$

(b) 2.000 kg Fe_2O_3 含 Fe 可通过(a)来计算,即 0.699 4×2.000 kg=1.399 kg Fe。

3.8　给定分子式为 K_2CO_3,试确定碳酸钾中各种元素原子的百分组成?

解☞　1 mol K_2CO_3 包括:

2 mol K=2(39.098 3)=78.197 g K

1 mol C=1(12.011)=12.011 g C

3 mol O=3(15.999 4)=47.998 g O

K_2CO_3 相对分子质量=138.206 g

$$K_2CO_3中K的含量=\frac{78.197}{138.206}=0.565\ 8=56.58\%$$

$$K_2CO_3中C的含量=\frac{12.011}{138.206}=0.086\ 9=8.69\%$$

$$K_2CO_3中O的含量=\frac{47.998}{138.206}=0.347\ 3=34.73\%$$

核对:$\overline{100.0\%}$

3.9　(a)计算 $CaCO_3$ 中 CaO 的含量?(b)1 美制吨含 97.0%$CaCO_3$ 的石灰石中可获得多少磅 CaO(注:1 美制吨是 2000 磅)?

解☞　(a)依据 Ca 原子的相对数量可知,1 mol $CaCO_3$ 含有 1 mol Ca,1 mol CaO 中也含有 1 mol Ca,因此,

$$CaCO_3中CaO的含量=\frac{CaO的摩尔质量}{CaCO_3的摩尔质量}=\frac{56.1}{100.1}=0.560=56.0\%$$

(b) 1 美制吨石灰石中 $CaCO_3$ 的质量=0.970(2 000 lb)=1 940 lb $CaCO_3$

1 美制吨石灰石中 CaO 的质量=($CaCO_3$ 中 CaO 的含量)($CaCO_3$ 的质量)

=0.560(1 940 lb)=1 090 lb CaO

3.10　多少克 58.0%的硫酸溶液可以产生 150 g H_2SO_4?

解☞　设 x=所需硫酸的质量

$$\left(\frac{58.0\ g\ H_2SO_4}{100\ g溶液}\right)x=150\ g\ H_2SO_4$$

$$x=259\ g溶液$$

不使用代数方程也可得到上述结果:

$$(150\ g\ H_2SO_4)\left(\frac{100\ g溶液}{58.0\ g\ H_2SO_4}\right)=259\ g溶液$$

3.11 试计算当 $Ca(NO_3)_2$ 中含 20.0 g 氮时，含钙是多少？

解 ☞ 并不必求出含 20.0 g 氮时 $Ca(NO_3)_2$ 是多少克，只需由该化合物的分子式直接求出此两种元素的对应关系即可。

$$\text{Ca 的质量}=(20.0\ g\ N)\left(\frac{1\ mol\ Ca}{2\ mol\ N}\right)=(20.0\ g\ N)\left[\frac{40.08\ g\ Ca}{2(14.01\ g\ N)}\right]=28.6\ g\ Ca$$

3.12 (a)500 kg 硫可以产生多少 H_2SO_4？(b) 1 000 kg H_2SO_4 可以获得多少千克芒硝($Na_2SO_4\cdot 10H_2O$)？

解 ☞ (a)H_2SO 的分子式表明 1 mol S(32.07 g S)能生成 1 mol H_2SO_4(.08 g H_2SO_4)。我们可以假设硫被完全利用。由于任意两个组成单元的比率是独立的，所以

$$H_2SO_4\ \text{的质量}=(500\ kg\ S)\left(\frac{98.08\ kg\ H_2SO_4}{32.07\ kg\ S}\right)=1\ 529\ kg\ \ _2SO_4$$

(b)1 mol H_2SO_4(98.08 g H_2SO_4)会产生 1 mol $Na_2SO_4\cdot 10H_2O$(322. g $Na_2SO_4\cdot 10H_2O$)，因为每种物质的分子式里都含有一个硫酸根(SO_4)，因此

$$Na_2SO_4\cdot 10H_2O\ \text{的重量}=(1.000\ kg\ H_2SO_4)\left(\frac{322.2\ kg\ Na_2S(\ \ \cdot 10H_2O}{98.08kg\ F\ \ O_4}\right)$$
$$=3.285\ kg\ Na_2SO_4\cdot 10H_2O$$

3.13 多少吨 $Ca_3(PO_4)_2$ 经过碳粉和沙子(SiO_2)在一个电炉中处理后可以生成 1t 磷？假定完全转化成磷。

解 ☞ $Ca_3(PO_4)_2$ 的分子式表明 1 mol $Ca_3(PO_4)_2$ 含有 2 mol P(2×30.9 g=61.95 g P)。改变质量比例中的克为吨，我们得到：

$$Ca_3(PO_4)_2\ \text{的质量}=(1t\ P)\left(\frac{310.2t\ Ca_3(PO_4)_2}{61.95tP}\right)=5.01t\ C\ \ \ O_4)_2$$

3.14 一枚 5.82 g 的银币溶解在硝酸中，当加入氯化钠后，所有的银都以 AgCl 的形式析出沉淀，AgCl 的沉淀重 7.20 g。试确定该银币中银的百分比？

解 ☞
$$\text{Ag 在 AgCl 中的比例}=\frac{\text{Ag 的摩尔质量}}{\text{AgCl 的摩尔质量}}=\frac{107.9}{143.3}=0.$$

7.20 g AgCl 含 Ag 的质量=(0.753)(7.20 g)=5.42 g Ag

因此 5.82 g 银币含 5.42 g Ag。

$$\text{Ag 在银币中的比例}=\frac{5.42\ g}{5.82\ g}=0.931=93.1\%\ Ag$$

3.15 已知某种不纯的硫化物矿石含 42.34%Zn，求该矿样中纯 ZnS 的百分含量是多少？

解 ☞ ZnS 的分子式表明 1 mol ZnS 含有 1 mol Zn；因此两者的换算因数为

$$\frac{1\ mol\ ZnS\ \text{的质量}}{1\ mol\ Zn\ \text{的质量}}=\frac{97.46\ g\ ZnS}{65.39\ g\ Zn}$$

考虑 100.0 g 样品；它含有 42.34 g Zn。即

$$\text{在 100.0 g 样品中有}(42.34\ g\ Zn)\left(\frac{97.46\ g\ ZnS}{65.39\ g\ Zn}\right)=63.11\ g\ ZnS,\text{或 63}\ \ \ \%\text{的纯 ZnS。}$$

3.16 化肥通常是指能向土壤提供钾、氮、磷等元素的化合物。如果某化肥几乎由纯的 KNO_3(钾、氮)组成，那么在标签上应该怎样表示这三种元素的百分含量？

解 ☞ 考虑 1 mol 纯 KNO_3，它含有

$$1\ mol\ K=39.10\ g$$
$$1\ mol\ N=14.01\ g$$
$$3\ mol\ O=\underline{48.00}\ g$$
$$KNO_3\ \text{的质量}=101.11\ g$$

$$\text{K 的百分含量}=(39.10\ g\ K/101.11\ g\ \text{化合物})\times 100\%=3\ \ 67\%$$
$$\text{N 的百分含量}=(14.01\ g\ N/101.11\ g\ \text{化合物})\times 100\%=1\ \ 86\%$$

(显然，P 的百分含量是 0。)

3.17 (a)宾夕法尼亚沥青煤经如下分析：准确称取 2.500 g 加入到熔融石英坩埚中。在 110 ℃下干燥 1 h，干燥后的剩余物称重为 2.415 g。再将坩埚盖上一个带通气孔的盖

子置于炉中加强热处理，直到所有的挥发物质全部除去。剩余的焦炭称重为 1.528 g。取下坩埚盖子继续加热直到小块的碳斑全部消失为止，剩余的灰烬为 0.245 g。试解释这一分析结果？并求水分、挥发性可燃物质(VCM)、固定碳(FC)和灰分等在原煤中的百分含量分别是多少？

解 水分 = 2.500 g − 2.415 g = 0.085 g

VCM = 2.415 g − 1.528 g = 0.887 g

FC = 1.528 g − 0.245 g = 1.283 g

灰 = 0.245 g

总计 = 2.500 g 煤

水分的百分含量 $= \frac{0.085\ g}{2.500\ g} = 0.034 = 3.4\%$

同样可求得其他组分的百分含量，分别为 35.5% VCM, 51.3% FC, 9.8% 灰分。

(b)一份"干燥"的煤，分析其组成为：21.06% VCM, 71.80%FC, 7.14% 灰分。如果"潮湿"的煤含水分 2.49%，试分析其组成。

解 VCM (0.210 6)(97.5) = 20.5 g 或 100 g 湿煤的 20.5%

FC (0.718 0)(97.5) = 70.0 g 或 100 g 湿煤的 70.0%

灰分 (0.071 4)(97.5) = 7.0 g 或 100 g 湿煤的 7.0%

以上百分数之和加上 2.5%的水分即为 100%

3.18 一种特定的化肥"A"含有 38.7% K 和 13.9% N，没有 P。另一种化肥"B"，含有 12.2% N 和 26.9% P，没有 K。如果以相等的质量混合"A"和"B"，其中 N、P、K 的百分含量分别是多少？

解 我们可以取每种化肥 100 g，则各元素含量为

	K	N	P
A	38.7 g	13.9 g	0
B	0	12.2 g	26.9 g
总 m	38.7 g	26.1 g	26.9 g

百分比 = (m/200 g) × 100% = 19.4%K、13.1%N、13.5%P

如果生产商希望调配一种 P 和 K 的百分含量相等的"A"、"B"混合物，则该混合物中"A"和"B"的含量分别是多少？

考虑 100 g 混合物，其中设 x = A 的质量；$100 - x$ = B 的质量。设混合物中% K = % P，$0.387x = 0.269(100 - x)$，解得：A 的质量 $x = 41.0$ g，B 的质量 $(100 - x) = 59.0$ g

3.19 Bayer 工艺用来从硅土矿中提取铝时，一些铝不能被提取是因为形成了一种惰性的"泥浆"，它的平均分子式是：$3Na_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 5SiO_2 \cdot 5H_2O$。因为在溶液中金属铝和钠总是过量的，所以就会和硅一起产生沉淀，在这一过程硅完全沉淀形成"泥浆"。某矿含有 13%(质量)高岭土($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$)和 87%的三水铝石($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$)。试问用 Bayer 工艺处理该矿石铝的回收率是多少？

解 考虑 100 g 矿石含有 13 g 高岭土和 87 g 三水铝石。

13 g 高岭土中 Al 的质量 $= 13\ g\ 高岭土 \times \frac{2\ mol\ Al}{1\ mol\ 高岭土} = 13 \times \frac{54.0}{258} = 2.7\ g\ Al$

87 g 三水铝石中 Al 的质量 $= 87\ g\ 三水铝石 \times \frac{2\ mol\ Al}{1\ mol\ 三水铝石} = 87 \times \frac{54.0}{156} = 30.1\ g\ Al$

100 g 矿石中铝的总质量 = 2.7 g + 30.1 g = 32.8 g

高岭土中铝和硅的原子个数相等，13 g 高岭土含 2.7 g Al。泥浆会同时消耗掉 6 个 Al 原子和 5 个 Si 原子；或者说 6 个 Al 原子消耗掉高岭土中的 5 个 Si 原子。因此沉淀掉所有的 13 g 高岭土中的 Si 原子需要消耗 $\frac{6}{5}(2.7\ g) = 3.2\ g\ Al$。

$$\text{Al的回收率}=\frac{\text{回收到的Al}}{\text{Al的总量}}=\frac{(32.8-3.2)\text{g}}{32.8\ \text{g}}=0.90=90\%$$

3.20 一种黏土部分干燥后含有50%的二氧化硅和7%的水。原始黏土含水12%，原始黏土中二氧化硅的百分含量是多少？

解☞ 假定干燥后惟一失去的物质是水，那么原始的和干燥后的黏土的组成如下：

	水/%	二氧化硅/%	其他/%
原始物质	12	x	$88-x$
干燥后	7	50	43

二氧化硅与其他干燥组分的比值在两种黏土中应该是相等的；因此

$$\frac{x}{88-x}=\frac{50}{43}$$

解得：$x=47$；所以原始黏土中含47%的二氧化硅。

3.21 青铜是铜和锡的合金。一份0.655 4 g的青铜样品溶解于硝酸中，锡被溶解掉。经过适当的处理之后用硫代硫酸钠滴定，发现它含8.315 mmol铜。试计算青铜中铜和锡的百分含量？

解☞ $\%\text{Cu}=100\%\times[8.351\times10^{-3}\ \text{mol Cu}\times63.55\ \text{g Cu/mol Cu}]/0.655\ 4\ \text{g样品}$

$=80.97\%$

$\%\text{Sn}=100.00\%-80.97\%=19.03\%$

3.22 一块含黄金和石英的矿石重100 g，密度是6.4 g/cm³。黄金和石英的密度分别是19.3 g/cm³和2.65 g/cm³，试确定该矿石中黄金的质量？

解☞ 设x=矿石中黄金的质量，那么100 g$-x$=矿石中石英的质量

矿石的体积=(黄金的体积)+(石英的体积)

$$\frac{100\ \text{g}}{6.4\ \text{g/cm}^3}=\frac{x}{19.3\ \text{g/cm}^3}+\frac{100\ \text{g}-x}{2.65\ \text{g/cm}^3}$$

由此可得$x=68$ g黄金。

摩尔质量

3.23 一种纯化的细胞色素蛋白质是从一种细菌制品中分离得到的，发现它含铁0.376%，试推断该蛋白质的相对分子质量？

解☞ 该蛋白质分子中至少含有一个铁原子。如果只含有一个，即55.8 u或55.8道尔顿(注：道尔顿是一种质量单位，它等于一个氧原子质量的1/16)，那么，相对分子质量$\mathcal{M}$可计算为：

$0.003\ 76\mathcal{M}=55.8$ 道尔顿

$\mathcal{M}=14\ 800$ 道尔顿

如果该蛋白质分子中含有x个Fe原子，其相对分子质量将是14 800x道尔顿。

当大分子物质的某个小组分(或某种元素)能通过分析确定时，可使用上述方法来确定一个大分子物质的最小相对分子质量。通常近似的相对分子质量可以采用一些物理方法测得，例如在固定整数x的条件下采用渗透压法或沉降速率法。

3.24 纯化的胃蛋白酶是从牛体内分离出来，并经氨基酸分析它的水解产物。在众多氨基酸中赖氨酸$C_6H_{14}N_2O_2$的含量最少，赖氨酸在蛋白质中的含量是每100 g蛋白质含有0.43 g赖氨酸。试求该蛋白质的最小相对分子质量是多少？

解☞ 蛋白质不含游离氨基酸，只含有化学键合形式的氨基酸，此种形式下氨基酸通过降解并水解反应可转化成游离形式的氨基酸。游离赖氨酸的相对分子质量为146，我们取m代表该蛋白质的最小相对分子质量。正如习题3.23一样，该蛋白质分子至少应该重到含有一个赖氨酸分子。

赖氨酸的摩尔数=蛋白质的摩尔数

$$0.43\ \text{g}\times\frac{1\ \text{mol}}{146\ \text{g}}=100\ \text{g}\times\frac{1\ \text{mol}}{\mathcal{M}\ \text{g}}$$

解方程得：$\mathcal{M}=31\ 000$

3.25　一种由二元酸($C_4H_4O_4$)和乙二醇($C_2H_6O_2$)制成的不饱和聚酯，被广泛用于(与苯乙烯和玻璃纤维一起)增强各种树脂结构。取该聚酯5.00 g，溶解并用0.004 20 mol的氢氧化钠(NaOH)处理，氢氧化钠的量刚好可以用来中和所有酸性端基，由于每个分子有两个端基，试求该聚酯的平均相对分子质量是多少？

解☞　2×聚酯摩尔数＝NaOH摩尔数

聚酯摩尔数＝0.004 20/2＝0.002 10 mol

$\mathcal{M}$＝摩尔质量＝5.00 g/0.002 10 mol＝2 380 g/mol。

由精确的核素相对分子质量计算分子式

3.26　一种有机化合物每个分子中至少含有一个但不超过两个硫原子，该分子中不含氮，但已知有氧存在。用质谱仪测得该样品的主要核素相对分子质量是110.020。试问：(a)相对分子质量是110并具有合理的元素组成的可能的分子式有哪些？(b)该化合物的分子式是什么？

解☞　(a)非氢的骨架元素应该是C、O和S。骨架元素的个数可以这样来推理：(i)最多含有6个碳原子，因为7个碳原子加上1个硫原子，相对分子质量就将是116，大于所给值了；(ii)最多有$2n(C)+2=14$个氢原子；(iii)(C、O、S)的骨架原子之和必须在96和110之间，包括96和110。解题过程列于表3-4。

表3-4　习题3.26的解题步骤

(1) (C,O,S)主链	(2) 骨架质量	(3) 110−(2)	(4) n(H, max)	(5) 分子式	(6) 核素相对分子质量
CO_4S	108	2	4	CO_4SH_2	109.967
CO_2S_2	108	2	4	$CO_2S_2H_2$	109.949
C_2O_3S	104	6	6	$C_2O_3SH_6$	110.004
C_2OS_2	104	6	6	$C_2OS_2H_6$	109.986
C_3O_2S	100	10	8		
C_3OS_2	100	10	8		
C_4OS	96	14	10		
C_5OS	108	2	12	C_5OSH_2	109.983
C_6S	104	6	14	C_6SH_6	110.019

(b)有6个分子式满足相对分子质量110，但只有C_6SH_6满足精确相对分子质量。

补充习题

分子式计算

3.27　含氯量分别为58.0%、67.8%和73.6%的氯化钒的实验式是什么？

解☞　VCl_2，VCl_3，VCl_4

3.28　一种化合物含有21.6%的钠，33.3%的氯，45.1%的氧。试求该化合物的实验式？三种元素的原子量取Na=23.0，Cl=35.5，O=16.0。

解☞　$NaClO_3$

3.29　1.010 g锌蒸气在空气中燃烧，产生1.257 g氧化物。试确定该化合物的实验式？

解☞　ZnO

3.30　某化合物的百分组成如下：H=2.24%，C=26.69%，O=71.07%。已知该分子的摩尔质量为90，试确定它的分子式？

解 ☞　$H_2C_2O_4$

3.31　某化合物百分组成如下：Cr=26.52%、S=24.52%、O=48.96%。试确定该化合物的最简分子式？

解 ☞　$Cr_2S_3O_{12}$ 或 $Cr_2(SO_4)_3$

3.32　一份 3.245 g 的氯化钛样品被钠还原为金属钛，清除掉氯化钠，干燥剩余的金属，称重为 0.819 g。试确定该氯化钛的实验式？

解 ☞　$TiCl_4$

3.33　某种化合物以水合物的形式存在，含有 44.6%的镱和 27.5%的氯。试确定该化合物的分子式？

解 ☞　$YbCl_3 \cdot 6H_2O$

3.34　一种有机化合物经分析含有 47.37%的碳和 10.59%的氢，剩余部分可能是氧。试确定该化合物的实验式？

解 ☞　$C_3H_8O_2$

3.35　如下组成的矿物：(a) $ZnSO_4$=56.14%、H_2O=43.86%；(b) MgO=27.16%、SiO_2=60.70%、H_2O=12.14%；(c) Na=12.10%，Al=14.19%，Si=22.14%，O=42.09%，H_2O=9.[illegible]%，试分别确定它们的分子式？

解 ☞　(a) $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$；(b) $2MgO \cdot 3SiO_2 \cdot 2H_2O$；(c) $Na_2Al_2Si_3O_{10} \cdot 2H_2O$

3.36　一种硼氢化物（只含有硼和氢两种元素）经分析含硼 88.45%。它的实验式是什么？

解 ☞　B_5H_7

3.37　一种用于丁二烯聚合反应的催化剂，经分析含有 23.3%Co，25.3%Mo 和 51.[illegible]%Cl，试确定它的实验式？

解 ☞　$Co_3Mo_2Cl_{11}$

3.38　一份 1.500 g 的化合物样品只含有 C、H、O 三种元素，经充分燃烧后，燃烧产物只有 1.738 g CO_2 和 0.711 g H_2O。该化合物的实验式是什么？

解 ☞　$C_2H_4O_2$

3.39　一种有机化合物经元素分析知其组成仅含 C、H、N 和 O 四种元素。一份 1.2[illegible] g 的样品完全燃烧，得到 1.60 g CO_2 和 0.77 g H_2O。另一份重 1.625 g 的样品含有 0.216 g 氮。该化合物的实验式是什么？

解 ☞　$C_3H_7O_3N$

3.40　熟石膏是一种不常见的硫酸钙（$CaSO_4$）水合物，它含有 6.20% H_2O，其分子式是什么？

解 ☞　$2CaSO_4 \cdot H_2O$ 或 $CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$

3.41　一种烃类物质含有 92.3% C 和 7.74% H，通过测量它的气体密度发现它的相对分子质量大约在 79 左右。它的分子式是什么？

解 ☞　C_6H_6

化合物组成

3.42　一种可熔合金是由 10.6 lb 铋、6.4 lb 铅和 3.0 lb 锡熔合而成。(a)求该合金的百分组成。(b)要生产 70.0 g 该合金需要每种金属各多少克？(c)用 4.2 lb 的锡可生成多少磅的合金？

解 ☞　(a) 53%Bi，32%Pb，15%Sn；(b) 37.1 g Bi，22.4 g Pb，10.5 g Sn；(c) [illegible] lb 合金

3.43　(a)计算以下各种矿物中铜的百分含量：赤铜矿 Cu_2O；黄铜矿 $CuFeS_2$；孔雀石 $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$。(b)多少千克赤铜矿能产生 500 kg 的铜？

解 ☞　(a) 88.82%，34.63%，57.48%；(b) 563 kg

3.44　求化合物 NH_4NO_3、$(NH_4)_2SO_4$ 和 NH_3 的含氮量（肥料率）分别是多少？

解 ☞　35.0% N，21.2% N，82.3% N

3.45　计算下列化合物的百分组成：(a)铬酸银 Ag_2CrO_4；(b)焦磷酸钙 $Ca_2P_2O_7$。

解 ☞　(a) 65.03% Ag，15.67% Cr，19.29% O；(b) 31.54% Ca，24.38% P，[illegible].08% O

3.46 一种实验式为 C_2H_8AsB 的高聚物，试确定其中砷的百分比？

解 ☞ 63.6% As

3.47 某种晶体管材料的规格要求每 10^{10} 个硅原子中含有一个硼原子，试求 1 kg 该物质含有多少硼？

解 ☞ 4×10^{-11} kg B

3.48 通过分解纯糖 $C_{12}H_{22}O_{11}$ 可以获得纯度很高的碳（脱去所含水分）。求由 500 g 该糖最多可以获得多少克碳？

解 ☞ 211 g C

3.49 常说的"乙烯基"塑料是指一种氯乙烯（CH_2CHCl）高分子。(a)该塑料中氯的百分含量是多少？(b)它的含氯量与普通的食盐 NaCl 相比如何？

解 ☞ (a)56.7%；(b)普通食盐含氯 60.7%

3.50 欲产生 200 kg 铜需要多重的 CuO？

解 ☞ 250 kg CuO

3.51 普通的食盐 NaCl，在熔融态可被电解生成金属钠和氯气？电解它的稀溶液会产生氢氧化钠（NaOH）、氢气和氯气。后两种产物可以合成氯化氢（HCl）。(a)1 美制吨食盐电解可获得多少磅的金属钠和液态氯？(b)可以产生多少磅的 NaOH 和氯化氢？

解 ☞ (a)787 lb Na，1213 lb 液态 Cl_2；(b)1370 lb NaOH，1248 lb HCl

3.52 计算 1t 含 60.0%氧化锌（ZnO）的矿石中锌的含量？

解 ☞ 402 kg Zn

3.53 5.00 g 化合物 $CaCO_3\cdot3Ca_3(PO_4)_2$ 中含磷多少克？含 P_2O_5 多少克？

解 ☞ 0.902 g P，2.07 g P_2O_5

3.54 一份 10.00 g 的粗矿石样品含有 2.80 g 的 HgS，求该矿石中汞的含量是多少？

解 ☞ 24.1% Hg

3.55 在分析溶液中草酸的含量方法中，涉及到生成一种难溶配合物 $Mo_2O_3(C_2O_4)_3\cdot12H_2O$。(a)如果 1 mol此配合物是由 3 mol 草酸 $H_2C_2O_4$ 反应形成的，那么每克草酸能形成多少克该物质？(b)1 g 草酸反应所形成的该配合物中含有多少克钼？

解 ☞ (a)3.38 g 配合物；(b)1.42 g Mo

3.56 一种农用杀虫剂含有 18%的 As。试以 As_2O_5 的形式表示其百分组成？

解 ☞ 28% As_2O_5

3.57 一种标明含有 6.8%K_2O 的钾肥，试计算它的钾含量？

解 ☞ 5.6% K

3.58 经分析一种耐热玻璃含 12.9%B_2O_3、2.2%Al_2O_3、3.8%Na_2O 和 0.4%K_2O，其他的都是 SiO_2。假设上述各氧化物百分含量之和为 100%，试求该种玻璃中硅原子与硼原子的比例是多少？

解 ☞ 3.6

3.59 一种管工用的焊料被称取 3.00 g 溶解于稀硝酸，加入稀 H_2SO_4 使铅形成 $PbSO_4$ 的沉淀，洗净干燥后称重为 2.93 g。中和溶液得到锡酸沉淀，加热分解得到 1.27 g SnO_2。求该焊料中 Pb 和 Sn 的百分含量？

解 ☞ 66.7% Pb，33.3%Sn

3.60 欲生产 1t 的 H_2SO_4 需要多少千克硫？

解 ☞ 327 kg S

3.61 一份不纯的赤铜矿 Cu_2O 样品含 66.6%的铜。求该样品中纯的 Cu_2O 百分含量是多少？

解 ☞ 75.0% Cu_2O

3.62 称取 8.41 g 冷的奶油样品，当加热到 110 ℃时，失去 5.83 g 的水分。剩余物质用水萃取并干燥，又失去 1.27 g 水溶性甘油，剩余的都是油。计算该奶油的组成。

解 ☞　69.3%水分，15.1%甘油，15.6% 油

3.63　一种家用黏接剂经分析有如下数据：取 28.5 g 的样品，以丙酮稀释，产生 4.6 g 不溶性铝粉末。过滤后蒸发掉丙酮和溶剂，生成 3.2 g 可塑硝化纤维素，它含有 0.8 g 苯溶增塑剂，确定该黏接剂的组成。

解 ☞　16.2% Al，72.6%溶剂，2.8%增塑剂，8.4%硝化纤维素

3.64　某种煤样含水 2.4%，烘干后的无水物含碳 71.0%。确定碳在该种含水煤中的百分比？

解 ☞　69.3% C

3.65　一份早饭含盐（NaCl）0.637%，用毫克表示 60.0 g 该早饭中所含的钠？

解 ☞　150 mg 钠

3.66　1 L 细颈瓶中装有两种液体（A 和 B），相对密度为 1.4（液态或固态物质的相对密度是指该物质密度相对于水密度的比值）。液体 A 相对密度为 0.8，B 为 1.8，瓶中液体体积各为多少（假定混合时无体积变化）？

解 ☞　400 mL A，600 mL B

3.67　当硫化锌矿石被腐蚀时，所有的硫会以 SO_2 的形式释放到空气中。如果每立方米空气中允许的 SO_2 含量是 0.060 mg，(a)安全处理 1 t 被侵蚀的硫化锌需要多少立方米的空气？(b)如果高度以 1.00 km 计算，如此多的空气要覆盖多大面积？

解 ☞　(a)1.10×10^{10} m^3；(b)1.10×10^7 m^2（约 4.2 平方英里）

3.68　一种南美贫铁矿石是由 35.0%Fe_3O_4 和硅杂质组成。要还原得到 1 t 铁，(a)100%还原；(b)75%还原，各需要多少吨矿石？

解 ☞　(a)3.94 t；(b)5.25 t

3.69　一种典型的阳离子沥青乳胶体的组成配方，含有 0.5%的牛油脂肪胺乳化剂和 70%的沥青，余下的成分为水和水溶性成分，每磅乳化剂可以乳化多少磅沥青？

解 ☞　140 lb

3.70　氟化铀 UF_6，常用于在气体扩散过程中分离铀的同位素。多少千克铀元素可以转变为 1 kg 的氟化物 UF_6？

解 ☞　2.09 kg

摩尔质量

3.71　化学分析法是确定蛋白质摩尔质量最早的方法之一。血红素被发现含铁 0.335%，(a)如果每个血红素分子仅含 1 个铁原子，它的相对分子质量是多少？(b)如果含 4 个铁原子，它的摩尔质量又是多少？

解 ☞　(a)16 700；(b)66 700

3.72　一种聚四氟乙烯高聚物，可用分子式$(C_2F_4)_x$来表示，这里 x 是一个很大的数字。该物质是由 C_2F_4 在含硫催化剂存在的条件下加聚而成，催化剂在这里起一个高聚物或长核心的作用。最终的产物中含有 0.012%S。如果每个高聚物分子包括：(a)1 个硫原子；(b)2 个硫原子，x 的值分别是多少？每一问中都可认为催化剂对聚合物相对分子质量的贡献微不足道。

解 ☞　(a)2 700；(b)5 300

3.73　一种从人体红细胞中分离出来的过氧化物酶含硒 0.29%，该过氧化物酶可能的最小分子质量是多少？

解 ☞　27 000 道尔顿（27 000 u）

3.74　一种聚苯乙烯的样品是通过在隔绝空气条件下加热苯乙烯和三溴苯基过氧化物而制得，其分子式为 $Br_3C_6H_3(C_8H_8)_n$。数字 n 随着制备条件的不同而变化。某种制备条件下所得的聚苯乙烯含有 10.46%的溴，n 值是多少？

解 ☞　19

由精确核素分子质量得出分子式

在以下所有习题中给出的核素分子质量均是以样品中每一种元素中丰度最高的核素计算得到的。

3.75 一种生物碱是从一种植物的种子中提取并纯化而得到。已知该分子中含 1 个氮原子，不超过 4 个氧原子，还有 C 和 H，除此之外再没有其他元素。质谱仪发现它的核素相对分子质量是 297.138。(a)如果该物质的相对分子质量是 297，除了精确相对分子质量之外其他条件相同，可能的分子式有多少种？(b)最可能的分子式是什么？

解 ☞　(a)17；(b)$C_{18}O_3NH_{19}$

3.76 一种有机酯在一个质谱仪中被降解，一种离子降解碎片产物核素分子质量是 117.090。如果已知该碎片惟一可能的组成元素为 C、O 和 H，并且氧原子不超过 4 个，它的分子式是什么？

解 ☞　$C_6O_2H_{13}$

3.77 一种合成反应的中间体生物碱，质谱仪测得其核素分子质量为 205.147。已知该化合物每个分子含有不超过 1 个氮原子和不超过 2 个氧原子。(a)该化合物最有可能的分子式是什么？(b)测试仪器精确度为多少方可把最可能的分子式与最接近分子质量的分子式区别开？

解 ☞　(a)$C_{13}ONH_{19}$(核素分子质量是 205.147)；(b)最接近的分子质量是 205.159，分子式是 $C_{11}OH_{21}$，实验测定值的不确定范围应不超过 205.147 和 205.159 差值的一半，也就是说应小于 0.006，或 1/35 000。

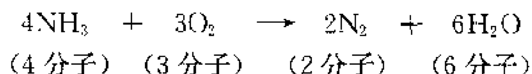
第 4 章　化学方程式的计算

引言

平衡方程式是计算化学反应中所有物质数量的基础。在解决这些数字问题的过程中，留心的学生不仅会在计算技巧方面得到提高，还能获得许多关于化学的说明性和实验性方面的知识。如果两个或多个物质相互作用（或是一种物质分解）生成一种或多种新物质，我们就说它们发生了化学反应。新生成的物质被称作反应的生成物，反应前的物质被称作反应物。化学反应方程式中，左侧是反应物，接着是向右指的箭头，后面是生成物。在一个平衡的反应式中，计量系数详细说明了每种分子（或分子单元）参与反应的数量。同时计量系数也必须满足 Dalton 定律，即在化学反应式中不能凭空产生或消除原子。

方程式中分子的关系

方程式中的计量系数显示出了反应物和生成物之间的相对数量关系。例如：在氧气中燃烧氨气，它的化学平衡方程式为



$$4NH_3 + 3O_2 \longrightarrow 2N_2 + 6H_2O$$

（4 分子）　（3 分子）　（2 分子）　（6 分子）

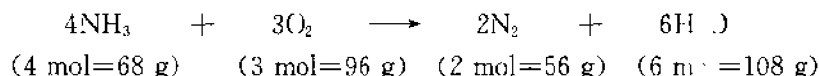
其中计量系数 4、3、2 和 6 说明 4 mol 的 NH_3 与 3 mol 的 O_2 反应生成 2 mol N_2 和 6 mol 的 H_2O。该平衡方程式并不是说如果有 4 mol NH_3 和 3 mol O_2 混合，上述反应就一定能够反应完全。许多化学物质几乎是一混合就反应；而有一些反应要经过足够长的时间才能反应完全；还有一些反应即使是经过无限长的时间也只能够进行部分反应。根据这些反应类型，通常对上述平衡反应作如下阐述：大量的 NH_3 和 O_2 分子相混合，生成了一定量的 N_2 和 H_2O。这说明 NH_3 或 O_2 不是被完全消耗，但反应一定会按平衡式中的分子比例来进行。

在上面的反应中，7 个分子（$4NH_3$，$3O_2$）重新组合成 8 个分子（$2N_2$，$6H_2O$）；虽然不一定要求反应前后分子数的代数和一定相等，但各元素在方程式两侧的原子数要求相等，即反应满足物质守恒定律。因此，方程式的平衡和验证是通过每种原子的数量而不是分子的数量决定的（4N，12H，6O）。

化学反应方程式里某一物质中任何元素的原子数可以通过该物质的计量系数乘以该元素的下标数得到。因为每个 NH_3 分子中含有 3 个 H 原子，因此 $4NH_3$ 有 12 个 H 原子。在一些更为复杂的化学式中，首先要把元素的下标数进行处理，然后再与化学式的计量系数相乘。如 $3(NH_4)_2SO_4$：因为 3 个 $(NH_4)_2SO_4$ 分子中每个都含有 2 个 NH_4 基团，而每个基团又有 4 个 H 原子，因此 $3(NH_4)_2SO_4$ 中有 24 个 H 原子。

方程式中的质量关系

因为 1 mol 任何物质的分子数都为 N_A（见第 2 章），所以化学反应中各物质间的摩尔相对数量与分子相对数量相同。仍以上面的反应为例，已知下列各物质的相对分子质量：NH_3＝17、O_2＝32、N_2＝28 和 H_2O＝18，



$$4NH_3 + 3O_2 \longrightarrow 2N_2 + 6H_2O$$

（4 mol＝68 g）　（3 mol＝96 g）　（2 mol＝56 g）　（6 mol＝108 g）

上式表明 4 mol NH_3（4×17 g NH_3）与 3 mol O_2（3×32 g O_2）反应生成 2 mol N_2（2×28 g N_2）和 6 mol H_2O（6×18 g H_2O）。方程式说明在反应中 NH_3、O_2、N_2 和 H_2O 消耗或生成的量不管以何种质量单位表示，其比例均为 68：96：56：108（或 17：24：14：27）。

在任何情况下，质量守恒定律要求反应物的总质量（68＋96）与生成物的总质量（56＋108）

相等。

以下是质量关系的重要定律：

1. 质量关系必须符合质量守恒定律。

2. 质量关系与物质的物理状态无关。如：液态水与气态水是等价的。

3. 质量关系与物质真实的分子式无关。如上面的例子，如果氧气被假设成臭氧，即 $3O_2$ 变为 $2O_3$，那么氧的质量或原子数仍保持不变。每种情况下反应式的两侧都有 6 个氧原子。同样，如果水分子是处于聚合状态的，无论方程式中含的是 $6H_2O$、$3H_4O_2$ 或 $2H_6O_3$ 哪种状态，其质量关系都是相同的。质量关系适用于包括易分解分子（如 S_8、P_4、H_6F_6、N_2O_4、I_2 等）或易形成复杂聚合物分子的化学反应式，如：许多工业用甲醛的重要衍生物、淀粉、纤维素、尼龙、合成橡胶和硅等，而无需使用它们的经验式和分子式。

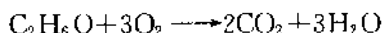
限量反应物

在化学计算中，通常都是先给定一个反应物或生成物的用量或产量，然后再计算另一个或多个物质的质量。一般在计算中认为未给出用量的反应物是足量或过量的。若是给定了两个反应物的质量，你就要判断哪一个物质过量。根据每一个给定用量的反应物可以算出某一生成物的不同产量。对于某一生成物，得出较小产量数值的是限量反应物，而得出较大产量值的是过量反应物。另外你也可以将给定物质的质量换算成摩尔，通过反应方程式的摩尔比率来确定哪一个反应物过量（见习题 4.7 和 4.8）。

化学反应类型

随着练习的增加，尤其是当已经能够辨认各种常规反应类型时，配平化学方程式的技巧将得到快速提高。同时也有助于提高对未知生成物的预测能力。下面是一些具有较高可预测性的反应类型。

1. 燃烧反应：过量的氧气（通常来自空气）与有机物（含碳、氢、氧）反应结合生成二氧化碳（CO_2）和水（H_2O）

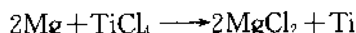


$$C_2H_6O+3O_2 \longrightarrow 2CO_2+3H_2O$$

2. 置换反应：活性较强的元素置换某化合物中活性较弱的元素。

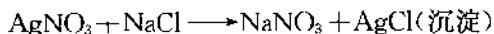


$$Zn+CuSO_4 \longrightarrow ZnSO_4+Cu$$

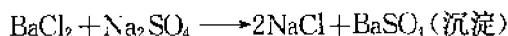


$$2Mg+TiCl_4 \longrightarrow 2MgCl_2+Ti$$

3. 复分解反应：溶液中的离子反应多为这种类型；原子或原子团相互交换成分，生成难溶性的盐。

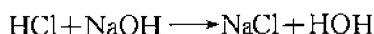


$$AgNO_3+NaCl \longrightarrow NaNO_3+AgCl(\text{沉淀})$$

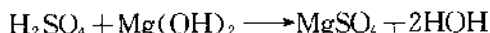


$$BaCl_2+Na_2SO_4 \longrightarrow 2NaCl+BaSO_4(\text{沉淀})$$

4. 中和反应：一种酸提供 H，一种碱提供 OH，生成水（HOH 或 H_2O）和一种盐。



$$HCl+NaOH \longrightarrow NaCl+HOH$$



$$H_2SO_4+Mg(OH)_2 \longrightarrow MgSO_4+2HOH$$

下面是两种简单的反应类型：化合反应和分解反应。不过没有简单的方法来预测它们的产物。

5. 化合反应：单质或化合物简单地合成一种产物。



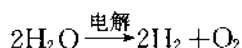
$$2SO_2+O_2 \longrightarrow 2SO_3$$



$$P_4+6Cl_2 \longrightarrow 4PCl_3 \quad \text{或} \quad P_4+10Cl_2 \longrightarrow 4PCl_5$$

产物由反应物的比例以及反应时的压力和温度决定。

6. 分解反应：一种反应物通过加热或电解，变为两种或多种产物。



$$2H_2O \xrightarrow{\text{电解}} 2H_2+O_2$$



$$2HgO \xrightarrow{加热} 2Hg + O_2 \quad 或 \quad 4HgO \xrightarrow{加热} 2Hg_2O + O_2$$

产物由温度和氧气的压力决定。

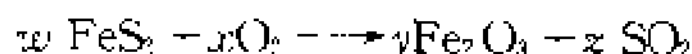
习题解答

4.1 试配平下列方程式：



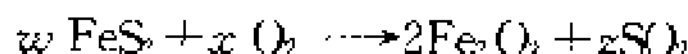
$$(a)\ FeS_2 + O_2 \longrightarrow Fe_2O_3 + SO_2 \quad (b)\ C_7H_6O_2 + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$$

解 ☞ (a) 配平方程式没有固定方法。通常采用反复试验的方法，从较复杂的化学式开始配平。与其他的物质相比，Fe_2O_3 由两种不同的元素组成而且包含较多的原子。因此我们就从它开始。我们发现氧元素在化学式 O_2 和 SO_2 中是成对出现的，而在 Fe_2O_3 中则不是。如果我们用字母代替整数系数，可得：



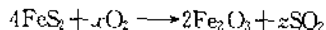
$$w\ FeS_2 + xO_2 \longrightarrow yFe_2O_3 + z\ SO_2$$

这时方程左边氧原子总数为偶数 $2x$。右边的氧原子总数为 $3y+2z$，它既可能是奇数也可能是偶数，主要由 y 的奇偶性决定。所以我们下结论 y 一定是偶数。我们假设 y 为最小的偶数 2，可得：



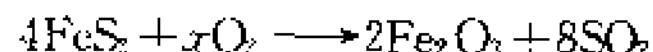
$$w\ FeS_2 + x\ O_2 \longrightarrow 2Fe_2O_3 + zSO_2$$

配平铁原子，w 为 4：



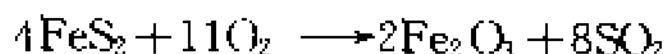
$$4FeS_2 + xO_2 \longrightarrow 2Fe_2O_3 + zSO_2$$

配平硫，z 为 8：



$$4FeS_2 + xO_2 \longrightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$

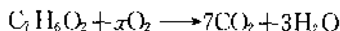
最后配平氧，$2x=6+16$，或 $x=11$，



$$4FeS_2 + 11O_2 \longrightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$

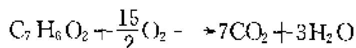
注意：像氧这样的简单物质的系数，一般最后计算。通常的顺序是先配平最复杂的物质。

(b) 方程式中最复杂的物质是 $C_7H_6O_2$。我们先假设有 1mol 的该物质，然后写出满足 C 和 H 平衡的 CO_2 和 H_2O 的系数：



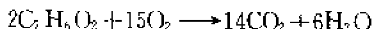
$$C_7H_6O_2 + xO_2 \longrightarrow 7CO_2 + 3H_2O$$

氧气的量最后配，因为对 x 的调整不会影响其他元素的平衡。我们得到了 x 的数值 $\frac{15}{2}$，



$$C_7H_6O_2 + \frac{15}{2}O_2 \longrightarrow 7CO_2 + 3H_2O$$

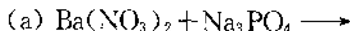
虽然方程式配平了，但它不符合系数是整数的要求。所以两边同时乘以 2，得：



$$2C_7H_6O_2 + 15O_2 \longrightarrow 14CO_2 + 6H_2O$$

这才是正确的形式。上面这个反应式可被认为是燃烧反应。其他许多燃烧反应均可用此法配平。

4.2 完成并配平下列反应［提示：$Ba_3(PO_4)_2$ 溶解性很差；Sn 比 Ag 活泼



$$(a)\ Ba(NO_3)_2 + Na_3PO_4 \longrightarrow$$

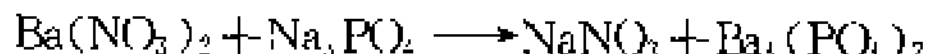


$$(b)\ Sn + AgNO_3 \longrightarrow$$



$$(c)\ HC_2H_3O_2 + Ba(OH)_2 \longrightarrow$$

解 ☞ (a)通过相互交换反应物组成离子得出该复分解反应的生成物。我们注意到每个化合物的左边均为单金属离子，右边均为原子团。第 9 章我们将讨论如何书写正确的产物的问题。



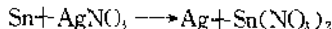
$$Ba(NO_3)_2 + Na_3PO_4 \longrightarrow NaNO_3 + Ba_3(PO_4)_2$$

考虑到最复杂的化合物 $Ba_3(PO_4)_2$，首先分别给反应物添加下标系数 3、2 以平衡 Ba^{2+} 和 PO_4^{3-}，然后给 $NaNO_3$ 添加系数 6 以平衡 Na^+ 与 NO_3^-。最终的配平反应式为：



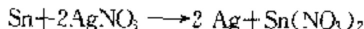
$$3Ba(NO_3)_2 + 2Na_3PO_4 \longrightarrow 6NaNO_3 + Ba_3(PO_4)_2$$

(b) 通过互换 Sn 和 Ag 的位置写出该置换反应的生成物。



$$Sn + AgNO_3 \longrightarrow Ag + Sn(NO_3)_2$$

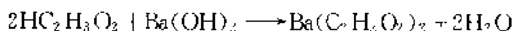
一个分子的 $Sn(NO_3)_2$ 需要两个分子的 $AgNO_3$，也就是说生成物中有两个 Ag。



$$Sn + 2AgNO_3 \longrightarrow 2\ Ag + Sn(NO_3)_2$$

(c) 首先判断出该反应为中和反应，酸要提供等量的 H 原子与 OH 基团结合成 H_2O。认识到这一点就可以立刻配平该反应(乙酸被写成 $HC_2H_3O_2$ 形式是为了说明它只有一个 H 原子具有酸的性

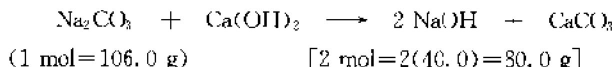
质)。



$$2HC_2H_3O_2 + Ba(OH)_2 \longrightarrow Ba(C_2H_3O_2)_2 + 2H_2O$$

4.3 工业苛性钠常常是由 Na_2CO_3 和碱石灰 $Ca(OH)_2$ 反应制得的。试求 1 kg 的 Na_2CO_3 与 $Ca(OH)_2$ 反应可以生成多少克 NaOH?

解 ☞ 先写出反应的平衡方程式,



$$\underset{(1\ \text{mol}=106.0\ \text{g})}{Na_2CO_3} + Ca(OH)_2 \longrightarrow \underset{[2\ \text{mol}=2(40.0)=80.0\ \text{g}]}{2\,NaOH} + CaCO_3$$

只要知道质量关系比就可以解决这个问题(关系比为 106/80)。我们现在介绍四种常用的计算方法来解决这类平衡计算问题。

· 常用方法

$$106.0\ \text{g}\ Na_2CO_3\ \ 生成\ \ 80.0\ \text{g NaOH}$$

因此

$$1\ \text{g}\ Na_2CO_3\ \ 生成\ \ \frac{80.0}{106.0}\ \text{g NaOH}$$

得

$$1\,000\ \text{g}\ Na_2CO_3\ \ 生成\ \ 1\,000\times\frac{80.0}{106.0}=755\ \text{g NaOH}$$

· 摩尔法

由第 2 章可知,$n(X)$通常是指化学式为 X 的物质的摩尔数,$m(X)$通常是指化学式为 X 的物质的质量数。假设有 1 000 g Na_2CO_3,

$$n(Na_2CO_3)=\frac{1\,000\ \text{g}}{106.0\ \text{g/mol}}=9.434\ \text{mol}\ Na_2CO_3$$

从方程的系数可知,

$$n(NaOH)=2n(Na_2CO_3)=2(9.434)=18.87\ \text{mol NaOH}$$

$$m(NaOH)=(18.87\ \text{mol NaOH})(40.0\ \text{g NaOH/molNaOH})=775\ \text{g NaOH}$$

· 比例法

设 x 等于 1 000 g Na_2CO_3 生成 NaOH 的质量数,根据 106.0 g Na_2CO_3 生成 80.0 g NaOH 的关系,得比例:

$$\frac{106.0\ \text{g}\ Na_2CO_3}{80.0\ \text{g NaOH}}=\frac{1\,000\ \text{g}\ Na_2CO_3}{x}$$

$$x=(1\,000\ \text{g}\ Na_2CO_3)\left(\frac{80.0\ \text{g NaOH}}{106.0\ \text{g}\ Na_2CO_3}\right)=755\ \text{g NaOH}$$

很明显,1 000 lb 的 Na_2CO_3 可以生成 755 lb 的 NaOH,1 000 t 的 Na_2CO_3 可以生成 755 t 的 NaOH。

· 换算因数法

通过把 1 000 g Na_2CO_3 与连续变化的换算因数相乘可以得到以 g 为单位表示的 NaOH 的质量。

$$m(NaOH)=(1\,000\ \text{g}\ Na_2CO_3)\left(\frac{1\ \text{mol}\ Na_2CO_3}{106.0\ \text{g}\ Na_2CO_3}\right)\left(\frac{2\ \text{mol NaOH}}{1\ \text{mol}\ Na_2CO_3}\right)\left(\frac{40.0\ \text{g NaOH}}{1\ \text{mol NaOH}}\right)$$

$$=755\ \text{g NaOH}$$

以上的换算方法是:先将 Na_2CO_3 的克数转换成摩尔数,再利用方程式的系数得到所求 NaOH 的摩尔数,最后转换成 NaOH 的克数。一定要确保各个换算单位的完整性。一旦漏掉了某些单位,将不能得出正确结果。你可以从错误答案的单位中发现推算过程中漏掉了哪一步。

4.4 电炉法制备磷的反应式如下:



$$2Ca_3(PO_4)_2+6SiO_2+10\,C \longrightarrow 6CaSiO_3+10CO+P_4$$

试求:(a) 1 mol $Ca_3(PO_4)_2$ 可以制备多少摩尔的磷? (b) 1 mol $Ca_3(PO_4)_2$ 可以制备多少克的磷? (c) 1 g $Ca_3(PO_4)_2$ 可以制备多少克的磷? (d) 1 lb $Ca_3(PO_4)_2$ 可以制备多少磅的磷? (e) 1 t $Ca_3(PO_4)_2$ 可以制备多少吨的磷? (f) 1 mol $Ca_3(PO_4)_2$ 需要多少摩尔的 SiO_2 和 C?

解 ☞ (a) 从方程式可知,1 mol P_4 需要 2 mol $Ca_3(PO_4)_2$;或者说 1 mol $Ca_3(PO_4)_2$ 可制得 $\frac{1}{2}$ mol P_4。

(b) P_4 的摩尔质量为 124,所以 $\frac{1}{2}$ mol $P_4=\frac{1}{2}\times124=62$ g P_4。

(c) 每摩尔 $Ca_3(PO_4)_2$(310 g)可生成 $\frac{1}{2}$ mol P_4(62 g),因此 1 g $Ca_3(PO_4)_2$ 可得 $\frac{62}{310}=0.20$ g P_4。

(d) 0.2 lb,关系式同上。

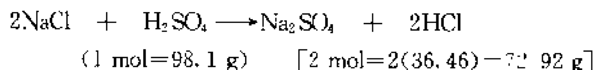
(e) 0.2 t,关系式同上。

(f) 由方程式的计量系数可知,1 mol $Ca_3(PO_4)_2$ 发生反应,需要 3 mol 的 SiO_2 和 5 mol 的 C。

4.5 以前的工业用盐酸是由 NaCl 与浓 H_2SO_4 加热制得的。试求制备1 000 kg质量百分浓度为 42.0%的浓 HCl 需要多少千克质量百分浓度为 90.0%的浓 H_2SO_4?

解 (1)1 000 kg 质量百分浓度为 42.0%的浓 HCl 含纯 HCl 的质量为(0.420)(1 000 kg) = 420 kg

(2) 确定制备 420 kgHCl 所需 H_2SO_4 的量(H_2SO_4=98.1, HCl=36.46)。



$$2NaCl + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + 2HCl$$

$$(1\ mol=98.1\ g) \qquad [2\ mol=2(36.46)=72.92\ g]$$

从方程式得

$$72.92\ g\ HCl\ 需要\ 98.1\ g\ H_2SO_4$$

$$1\ g\ HCl\ 需要\ \frac{98.1}{72.92}\ g\ H_2SO_4$$

$$1\ kg\ HCl\ 需要\ \frac{98.1}{72.92}\ kg\ H_2SO_4$$

所以
$$420\ kg\ HCl\ 需要(420)\left(\frac{98.1}{72.92}\ kg\right)=565\ kg\ H_2SO_4$$

(3)最后,确定多少千克 90.0%浓 H_2SO_4 含 565 kg 纯 H_2SO_4。

由于 0.900 kg 纯 H_2SO_4 可以制得 1 kg 90.0%浓 H_2SO_4 溶液,因此:

$$565\ kg\ H_2SO_4\times\frac{1\ kg\ 溶液}{0.900\ kg\ H_2SO_4}=628\ kg\ 溶液$$

· 换算因数法

这种方法的好处是只要按步骤写出各换算因数,一步即可得结果。注意各换算因数的作用,确保不必要的单位被消去。

$$浓度为 90.0\%的\ H_2SO_4\ 的量=(1\ 000\ kg\ 42.0\%HCl)\left(\frac{42.0\ kg\ HCl}{100\ kg\ 42.0\%HCl}\right)\left(\frac{1\ 000\ g}{kg}\right)$$

$$\times\left(\frac{1\ mol\ HCl}{36.46\ g\ HCl}\right)\left(\frac{1\ mol\ H_2SO_4}{2\ mol\ HCl}\right)\left(\frac{98.1\ g\ H_2SO_4}{1\ mol\ H_2SO_4}\right)\left(\frac{100\ g\ 90.0\%H_2SO_4}{90.0\ g\ H_2SO_4}\right)\left(\frac{1\ kg}{1\ 000\ g}\right)$$

$$=628\ kg\ 98.0\%\ H_2SO_4$$

4.6 在污染问题引起公众注意之前,人们通过添加含铅化合物改善汽油性能。有一种特殊的辛烷值为 100# 的航空燃料,每升含有 1.00 cm^3、密度为 1.66 g/cm^3 的四乙基铅 $(C_2H_5)_4Pb$。这种含铅化合物制备反应如下:



$$4C_2H_5Cl+4NaPb\longrightarrow(C_2H_5)_4Pb+4NaCl+3Pb$$

试求制备 1.00 L 该种燃料需要多少克 C_2H_5Cl?

解 1.00 cm^3 的$(C_2H_5)_4Pb$ 质量为(1.00 cm^3)(1.66 g/cm^3) = 1.66 g,此即为每升汽油含$(C_2H_5)_4Pb$ 的质量,换算成摩尔数为

$$(C_2H_5)_4Pb\ 的摩尔数=\frac{1.66\ g}{323\ g/mol}=0.005\ 14\ mol$$

由方程式可知 1 mol$(C_2H_5)_4Pb$ 需要 4 mol C_2H_5Cl。因此 C_2H_5Cl=4(0.005 14) =0.020 6 mol;

$$m(C_2H_5Cl)=0.020\ 6\ mol\times64.5\ g/mol=1.33\ g\ C_2H_5Cl$$

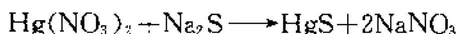
· 换算因数法

$$m(C_2H_5Cl)=(1.00\ L\ 汽油)\left(\frac{1.00\ cm^3\ 四乙基铅}{1.00\ L\ 汽油}\right)\left(\frac{1.66\ g}{1.00\ cm^3}\right)\left(\frac{1\ mol\ 四乙基铅}{323\ g\ 四乙基铅}\right)$$

$$\times\left(\frac{4\ mol\ C_2H_5Cl}{1\ mol\ 四乙基铅}\right)\left(\frac{64.5\ g\ C_2H_5Cl}{1\ mol\ C_2H_5Cl}\right)$$

$$=1.33\ g\ C_2H_5Cl$$

4.7 含有 2.00 g $Hg(NO_3)_2$ 的溶液与含有 2.00 g Na_2S 的溶液混合后,发生如下反应,试求生成物 HgS 的质量?



$$Hg(NO_3)_2+Na_2S\longrightarrow HgS+2NaNO_3$$

解 该问题的关键在于确定两个反应物的初始量。首先必须明确哪种物质过量。最简单的方法

就是算出反应物各自的摩尔数。

$$n[Hg(NO_3)_2]=\frac{2.00\ g}{324.6\ g/mol}=6.16\times10^{-3}\ mol\ Hg(NO_3)_2$$

$$n(Na_2S)=\frac{2.00\ g}{78.00\ g/mol}=2.56\times10^{-2}\ mol\ Na_2S$$

由反应式可知，反应物是等摩尔反应的。因此 $Hg(NO_3)_2$ 的摩尔量决定了参与反应的 Na_2S 的量只能是 6.16×10^{-3} mol，即 Na_2S 是过量的。因此 $Hg(NO_3)_2$ 是限量反应物，它决定了生成物 HgS 的质量。

$$m(HgS)=[6.16\times10^{-3}\ mol\ Hg(NO_3)_2]\left[\frac{1\ mol\ HgS}{1\ mol\ Hg(NO_3)_2}\right]\left(\frac{232.6\ g\ HgS}{1\ mol\ HgS}\right)=1.43\ g\ HgS$$

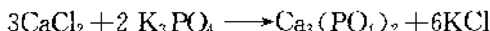
剩余的 Na_2S 摩尔量为 2.56×10^{-2} mol-6.16×10^{-3} mol$=1.94\times10^{-2}$ mol，质量为 1.94×10^{-2} mol$\times78.0$ g/mol$=1.51$g

$NaNO_3$ 的质量为

$$[6.16\times10^{-3}\ mol\ Hg(NO_3)_2]\left(\frac{2\ mol\ NaNO_3}{1\ mol\ Hg(NO_3)_2}\right)\left(\frac{85.0\ g\ NaNO_3}{1\ mol\ NaNO_3}\right)=1.05\ g\ NaNO_3$$

综上所述，4.00 g 的反应物转化成 1.43 g HgS 和 1.05 g 的 $NaNO_3$ 副产物，剩余了 1.51 g 过量的 Na_2S 反应物（注：最终反应系统的总质量为 3.99 g，与初始的 4.00 g 的误差是由运算中的数字修约造成的）。

4.8 已知如下反应：



$$3CaCl_2+2K_3PO_4\longrightarrow Ca_3(PO_4)_2+6KCl$$

试求含 5.00 g $CaCl_2$ 的溶液与含 8.00 g K_3PO_4 的溶液反应生成多少克 $Ca_3(PO_4)_2$？

解 ☞ $n(CaCl_2)=\dfrac{5.00\ g}{111.0\ g/mol}=4.50\times10^{-2}$ mol　　$n(K_3PO_4)=\dfrac{8.00\ g}{212.3\ g/mol}=3.77\times10^{-2}$ mol

$$(4.50\times10^{-2}\ mol\ CaCl_2)\left(\frac{2mol\ K_3PO_4}{3\ mol\ CaCl_2}\right)=3.00\times10^{-2}\ mol\ K_3PO_4$$

上面是以 $CaCl_2$ 为基准进行的计算。通过结果可知 $CaCl_2$ 是限量反应物，K_3PO_4 是过量反应物

$$m[Ca_3(PO_4)_2]=(4.50\times10^{-2}\ mol\ CaCl_2)\left[\frac{1\ mol\ Ca_3(PO_4)_2}{3\ mol\ CaCl_2}\right]\left[\frac{310.2\ g\ Ca_3(PO_4)_2}{1\ mol\ Ca_3(PO_4)_2}\right]$$
$$=4.65\ g\ Ca_3(PO_4)_2$$

如果以 K_3PO_4 为基准进行计算，得出的 $CaCl_2$ 消耗量将大于题中给出的已知量。

$$(3.77\times10^{-2}\ mol\ K_3PO_4)\left(\frac{3\ mol\ CaCl_2}{2\ mol\ K_3PO_4}\right)=5.66\times10^{-2}\ mol\ CaCl_2$$

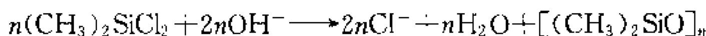
用质量平衡来检验计算的结果，

过量 $K_3PO_4=[(3.77-3.00)\times10^{-2}\ mol](212.3\ g/mol)=1.63$ g

$$m(KCl)=(4.50\times10^{-2}\ mol\ CaCl_2)\left(\frac{6\ mol\ KCl}{3\ mol\ CaCl_2}\right)\left(\frac{74.5\ g\ KCl}{1\ mol\ KCl}\right)=6.71\ g\ KCl$$

产物、副产物和过量的反应物的总量为 4.65+6.71+1.63=12.99 g，同反应物的质量 8.00+5.00=13.00 g 相等。

4.9 防水织物的制备工序之一是把织物暴露在 $(CH_3)_2SiCl_2$ 的蒸气中，蒸气与织物表面的氢氧根基团或痕量水反应，生成防水膜 $[(CH_3)_2SiO]_n$，反应如下：



$$n(CH_3)_2SiCl_2+2nOH^-\longrightarrow2nCl^-+nH_2O+[(CH_3)_2SiO]_n$$

n 为很大的整数。防水膜一层层地沉淀在纤维表面，每层厚 6 Å[与 $(CH_3)_2SiO$ 基团的厚度相当]，试求 300 层面积为 100 cm×200 cm 的一片防水织物需要多少 $(CH_3)_2SiCl_2$？已知 $(CH_3)_2SiCl_2$ 的密度为 1.0 g/cm³。

解 ☞ 膜的重量＝膜的体积×膜的密度

＝膜的面积×膜的厚度×膜的密度

$=(100\ cm\times200\ cm)(300\times6\ Å\times10^{-8}\ cm/Å)(1.0\ g/cm^3)=0.36$ g

$$(CH_3)_2SiCl_2\ 的质量=\{0.36\ g[(CH_3)_2SiO]_n\}\left\{\frac{1\ mol[(CH_3)_2SiO]_n}{74n\ g[(CH_3)_2SiO]_n}\right\}$$
$$\times\left\{\frac{n\ mol(CH_3)_2SiCl_2}{1\ mol[(CH_3)_2SiO]_n}\right\}\left[\frac{129\ g(CH_3)_2SiCl_2}{1\ mol(CH_3)_2SiCl_2}\right]$$

$$=0.63\ g\ (CH_3)_2SiCl_2$$

注：上式中的未知整数 n 在计算中被抵消掉了。

4.10 发烟硫酸（SO_3 溶于 H_2SO_4 形成的溶液）产品注明的"109% H_2SO_4"是指在添加足够的水后可以将 100 g 发烟硫酸转变为 109 g 纯 H_2SO_4。试求 SO_3 在发烟硫酸中的百分含量？

解☞ 9 g 水可以通过与发烟硫酸中游离的 SO_3 化合使 100 g 发烟硫酸变为 109 g 纯 H_2SO_4。反应方程式 $H_2O+SO_3 \longrightarrow H_2SO_4$ 说明 1 mol 水（18 g）需要与 1 mol SO_3（80 g）化合。因此，

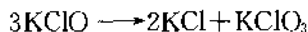
$$(9\ g\ H_2O)\left(\frac{80\ g\ SO_3}{18\ g\ H_2O}\right)=40\ g\ SO_3$$

得出 100 g 发烟硫酸含 40 g SO_3，因此发烟硫酸中游离的 SO_3 的百分含量为 40%。

4.11 $KClO_4$ 可通过下面一系列反应制得：



$$Cl_2+2KOH \longrightarrow KCl+KClO+H_2O$$



$$3KClO \longrightarrow 2KCl+KClO_3$$



$$4KClO_3 \longrightarrow 3KClO_4+KCl$$

试求通过上面的反应制备 100 g $KClO_4$ 需要多少克 Cl_2？

解☞ 用摩尔法和换算因数法都是解本题的最佳方法，这两种方法都不需要算出中间产物。

· 摩尔法

$$n(KClO)=n(Cl_2)$$

$$n(KClO_3)=\frac{1}{3}n(KClO)=\frac{1}{3}n(Cl_2)$$

$$n(KClO_4)=\frac{3}{4}n(KClO_3)=\left(\frac{3}{4}\right)\left(\frac{1}{3}\right)n(Cl_2)=\frac{1}{4}n(Cl_2)$$

$$n(KClO_4)=\frac{100\ g\ KClO_4}{138.6\ g\ KClO_4/mol\ KClO_4}=0.7215\ mol\ KClO_4$$

$$n(Cl_2)=4(0.7215)=2.886\ mol\ Cl_2$$

$$m(Cl_2)=(2.886\ mol\ Cl_2)(70.9\ g\ Cl_2/mol\ Cl_2)=205\ g\ Cl_2$$

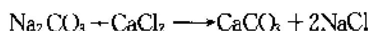
· 换算因数法

$$Cl_2\ 的质量=(100\ g\ KClO_4)\left(\frac{1\ mol\ KClO_4}{138.6\ g\ KClO_4}\right)\left(\frac{4\ mol\ KClO_3}{3\ mol\ KClO_4}\right)\left(\frac{3\ mol\ KClO}{1\ mol\ KClO_3}\right)$$

$$\times\left(\frac{1\ mol\ Cl_2}{1\ mol\ KClO}\right)\left(\frac{70.9\ g\ Cl_2}{1\ mol\ Cl_2}\right)=205\ g\ Cl_2$$

4.12 溶解 1.2048 g 不纯的 Na_2CO_3 样品，并与 $CaCl_2$ 溶液反应。反应生成的 $CaCO_3$ 经过沉淀、过滤和干燥，称得重量为 1.0262 g。假设样品的杂质不沉淀，试计算 Na_2CO_3 的纯度？

解☞ 反应方程式如下：



$$Na_2CO_3+CaCl_2 \longrightarrow CaCO_3+2NaCl$$

首先得到 $CaCO_3$ 的摩尔数：

$$n(CaCO_3)=\frac{1.0262\ g\ CaCO_3}{100.09\ g\ CaCO_3/mol}=0.010253\ mol$$

再由方程式系数可知：

$$n(Na_2CO_3)=n(CaCO_3)=0.010253\ mol$$

计算样品中纯 Na_2CO_3 质量：

$$m(Na_2CO_3)=(0.010253\ mol)(105.99\ g\ Na_2CO_3/mol)=1.0867\ g\ Na_2CO_3$$

可知纯度为

$$纯度\%=\frac{1.0867\ g}{1.2048\ g}(100\%)=90.20\%$$

4.13 NaCl 和 KCl 混合物共 5.4892 g。将样品溶于水中并与过量硝酸银溶液反应，生成 12.7052 g AgCl。试求混合物中 NaCl 的百分含量？

解☞ 两个平行反应：



$$NaCl+AgNO_3 \longrightarrow AgCl+NaNO_3 \qquad KCl+AgNO_3 \longrightarrow AgCl+KNO_3$$

这里转化为 AgCl 沉淀的 Cl 原子全部是由 NaCl 和 KCl 提供的。

$$n(AgCl)=\frac{12.705\ 2\ g\ AgCl}{143.321\ g\ AgCl/mol}=0.088\ 649\ mol=n(NaCl)+n(KCl)$$

设 NaCl 的质量为 x，KCl 的质量为 y，则

$$\frac{x}{58.443\ g/mol}+\frac{y}{74.551\ g/mol}=0.088\ 649\ mol \qquad 1)$$

由已知数据可得第二个关系式：

$$x+y=5.489\ 2\ g \qquad 2)$$

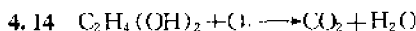
解(1)和(2)联立方程消去其中的 y，解出 x，得 $x=m(NaCl)=4.062\ 4\ g$。因此，

$$NaCl\%=\frac{4.062\ 4\ g}{5.489\ 2\ g}(100\%)=74.01\%$$

补充习题

配平方程式

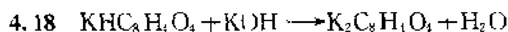
配平 4.14～4.30 题中的反应方程式：

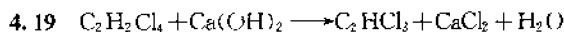
4.14  $C_2H_4(OH)_2+O_2 \longrightarrow CO_2+H_2O$

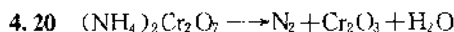
4.15  $Li+H_2O \longrightarrow LiOH+H_2$

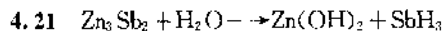
4.16  $Sn+SnCl_4 \longrightarrow SnCl_2$

4.17  $Ba(OH)_2+AlCl_3 \longrightarrow Al(OH)_3+BaCl_2$

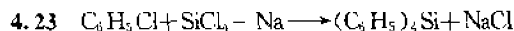
4.18  $KHC_8H_4O_4+KOH \longrightarrow K_2C_8H_4O_4+H_2O$

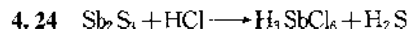
4.19  $C_2H_2Cl_4+Ca(OH)_2 \longrightarrow C_2HCl_3+CaCl_2+H_2O$

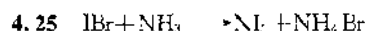
4.20  $(NH_4)_2Cr_2O_7 \longrightarrow N_2+Cr_2O_3+H_2O$

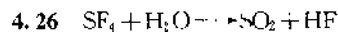
4.21  $Zn_3Sb_2+H_2O \longrightarrow Zn(OH)_2+SbH_3$

4.22  $HClO_4+P_4O_{10} \longrightarrow H_3PO_4+Cl_2O_7$

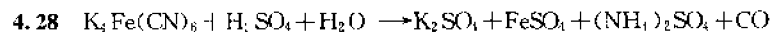
4.23  $C_6H_5Cl+SiCl_4+Na \longrightarrow (C_6H_5)_4Si+NaCl$

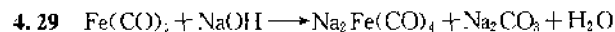
4.24  $Sb_2S_3+HCl \longrightarrow H_3SbCl_6+H_2S$

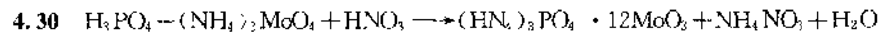
4.25  $IBr+NH_3 \longrightarrow NI_3+NH_4Br$

4.26  $SF_4+H_2O \longrightarrow SO_2+HF$

4.27  $Na_2CO_3+C+N_2 \longrightarrow NaCN+CO$

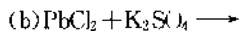
4.28  $K_4Fe(CN)_6+H_2SO_4+H_2O \longrightarrow K_2SO_4+FeSO_4+(NH_4)_2SO_4+CO$

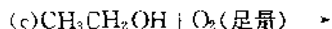
4.29  $Fe(CO)_5+NaOH \longrightarrow Na_2Fe(CO)_4+Na_2CO_3+H_2O$

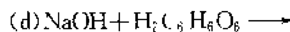
4.30  $H_3PO_4+(NH_4)_2MoO_4+HNO_3 \longrightarrow (NH_4)_3PO_4\cdot 12MoO_3+NH_4NO_3+H_2O$

4.31 判断下列反应的类型，写出产物并配平。

 (a) $HCl+Mg(OH)_2 \longrightarrow$

 (b) $PbCl_2+K_2SO_4 \longrightarrow$

 (c) $CH_3CH_2OH+O_2$(足量) $\longrightarrow$

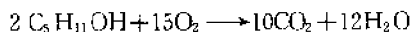
 (d) $NaOH+H_2C_6H_6O_6 \longrightarrow$

 (e) $Fe+AgNO_3 \longrightarrow$

部分答案：(a)中和反应，产物为 H_2O 和 $MgCl_2$；(b)复分解反应，产物为 KCl 和 $PbSO_4$；(c)化合反应，产物为 CO_2 和 H_2O；(d)中和反应，产物为 $Na_2C_6H_6O_6$ 和 H_2O；(e)置换反应，产物为 $Fe(NO_3)_2$ 和 Ag。

质量关系

4.32 若戊醇($C_5H_{11}OH$)发生下列反应：



$$2\,C_5H_{11}OH+15O_2 \longrightarrow 10CO_2+12H_2O$$

试求：(a)1 mol 戊醇燃烧需要多少摩尔 O_2？(b)每消耗 1 mol O_2 可生成多少摩尔 H_2O？(c)1 mol 戊醇燃烧可生成多少克 CO_2？(d)1 g 戊醇燃烧可生成多少克 CO_2？(e)1 t 戊醇燃烧可生成多少吨 CO_2？

解 ☞ (a) 7.5 mol O_2；(b)0.80 mol H_2O；(c)220 g CO_2；(d)2.49 g CO_2；(e)2.49 t CO_2

4.33 一种制备氢气的简便方法是 $CaH_2+2H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2+2H_2$

试求 50 g 的 CaH_2 可生成多少克的 H_2？

解 ☞ 4.8 g H_2

4.34 碘可以通过下列反应制得：$2NaIO_3+5NaHSO_3 \longrightarrow 3NaHSO_4+2Na_2SO_4+H_2O+I_2$，试求若生成 1 kg 碘，需要多少千克的 $NaIO_3$ 和多少千克的 $NaHSO_3$？

解 ☞ 1.56 kg $NaIO_3$，2.05 kg $NaHSO_3$

4.35 一种稀有气体化合物 XeF_2 可以通过与 NaOH 反应被安全的破坏掉：

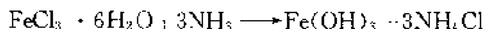


$$4NaOH+2XeF_2 \longrightarrow 2Xe+O_2+4NaF+2H_2O$$

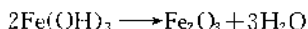
试求 85.0 g 的 XeF_2 和过量的 NaOH 发生上述反应可以生成多少克的氧气？

解 ☞ 8.03 g O_2

4.36 5.76 g 的 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 发生下列反应，试求生成多少 Fe_2O_3？



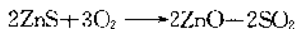
$$FeCl_3 \cdot 6H_2O+3NH_3 \longrightarrow Fe(OH)_3+3NH_4Cl$$



$$2Fe(OH)_3 \longrightarrow Fe_2O_3+3H_2O$$

解 ☞ 2.00 g Fe_2O_3

4.37 在强热条件下发生下列反应：



$$2ZnS+3O_2 \longrightarrow 2ZnO+2SO_2$$

试求：(a) 1 lb ZnS 可以生成多少磅的 ZnO？(b) 1 t ZnS 可以生成多少吨的 ZnO？(c) 1 kg ZnS 可以生成多少千克的 ZnO？

解 ☞ (a)0.835 lb；(b) 0.835 t；(c) 0.835 kg

4.38 一种火箭燃料 C_4H_{10} 与液态氧气燃烧发生反应如下：

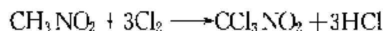


$$2C_4H_{10}+13O_2 \longrightarrow 8CO_2+10H_2O$$

试求每千克的 C_4H_{10} 完全燃烧需要多少千克的液态氧气？

解 ☞ 3.58 kg

4.39 硝基氯仿 CCl_3NO_2 是一种廉价的杀虫剂，可由下列反应制得：



$$CH_3NO_2+3Cl_2 \longrightarrow CCl_3NO_2+3HCl$$

试求制备 500 g 的 CCl_3NO_2 需要多少克的 CH_3NO_2？

解 ☞ 186 g

4.40 乙醇(C_2H_5OH)可以通过葡萄糖发酵制得，反应式如下：



$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2C_2H_5OH+2CO_2$$

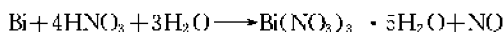
试求 2.00 t 的葡萄糖可以生成多少吨的乙醇？

解 ☞ 1.02 t

4.41 如果赤铜矿 Cu_2S 中的每一个 S 原子都转化成 H_2SO_4 分子中的 S，试求 1 kg 的 Cu_2S 可以制备多少千克的 H_2SO_4？

解 ☞ 0.616 kg

4.42 金属铋与硝酸反应如下式：



$$Bi+4HNO_3+3H_2O \longrightarrow Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O+NO$$

试求：(a)10.4 g 的铋在硝酸中可以生成多少克的 $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$？(b)若硝酸的浓度为 30%(质量百分比)，则有多少克的硝酸可以与(a)中的铋完全反应？

解 ☞ (a)24.1 g；(b) 41.8 g

4.43 下列反应是工业中提高燃料辛烷值的方法：

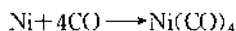


$$C_7H_{14} \longrightarrow C_7H_8+3H_2$$

其中 3 mol 产物氢气中有 2 mol 为液态，1 mol 为气态。试求上述反应完成后液体质量减少的百分率？

解 ☞ 6.2%

4.44 在 Mond 方法提纯镍的工艺中，Ni 与 CO 反应产生易挥发的 $Ni(CO)_4$，反应方程式如下：



$$Ni+4CO \longrightarrow Ni(CO)_4$$

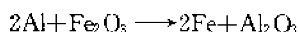
试求 1 kg 的镍消耗多少千克的 CO?

解 ☞　1.91 kg CO

4.45　铜与过量的硫加热反应，生成 Cu_2S。试求 100 g 铜与 50 g 硫加热反应生成多少克的 Cu_2S?

解 ☞　125 g Cu_2S

4.46　"铝热法"是一种传统的熔铁方法，其反应方程式如下：

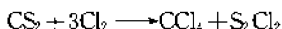


$$2Al+Fe_2O_3 \longrightarrow 2Fe+Al_2O_3$$

试求 500 g 的三氧化二铁可以与多少克的铝恰好反应生成纯铁?

解 ☞　169 g 铝

4.47　1 t 的 CS_2 和 2 t 的 Cl_2 在一个加热的容器中混合，并发生下列反应，



$$CS_2+3Cl_2 \longrightarrow CCl_4+S_2Cl_2$$

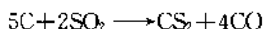
试求：(a)完全反应可以生成多少 CCl_4? (b)反应物中哪一个过量，过量多少?

解 ☞　(a)1.45 t CCl_4;(b)0.28 t CS_2

4.48　1 g(干重)绿色海藻通过光合作用可以每小时吸收 4.7×10^{-3} mol CO_2，若吸收的二氧化碳中的 C 原子全被用来转化成淀粉$(C_6H_{10}O_5)_n$，试求海藻多少时间可以使自重翻倍?（忽略光合作用效率的折算）

解 ☞　7.9 h

4.49　二硫化碳 CS_2 可以通过副产物 SO_2 制得，综合反应如下式：

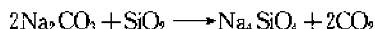


$$5C+2SO_2 \longrightarrow CS_2+4CO$$

若 SO_2 的转化率为 82%，试求 450 kg 的 SO_2 废气与过量的 C 反应生成多少千克 CS_2?

解 ☞　219 kg

4.50　硅酸盐矿可以被熔融的碳酸钠溶解，简化的反应方程式如下：



$$2Na_2CO_3+SiO_2 \longrightarrow Na_4SiO_4+2CO_2$$

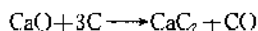
试计算溶解 0.500 g 硅酸盐矿样品(SiO_2 的含量为 19.1%)需要 Na_2CO_3 的最小量?

解 ☞　0.337 g(注：一般要用过量的 Na_2CO_3，如 3 g)

4.51　螯合剂 Versene(乙二胺四乙酸钠盐，就是 EDTA 钠盐)是一种最常见的螯合剂，它的化学式为 $C_2H_4N_2(C_2H_2O_2Na)_4$。若 1 mol 该物质可以结合 1 mol Ca^{2+}，计算纯 Versene 的螯合能力是多少? 用 mg $CaCO_3$/g 螯合物试剂)表示。

解 ☞　264 mg $CaCO_3$/g(螯合物试剂)

4.52　在电炉中制备 CaC_2 所发生的反应如下：



$$CaO+3C \longrightarrow CaC_2+CO$$

通常粗产物中 85%为 CaC_2 和 15%为未反应的 CaO。试求：(a)50 t 的 CaC_2 需要多少吨的 CaO? (b)50 t 的粗产物需要多少吨的 CaO?

解 ☞　(a)53 t CaO;(b)45 t CaO

4.53　塑料工业中大量使用邻苯二甲酸酐 $C_8H_4O_3$，它是通过萘 $C_{10}H_8$ 的氧化制得的：

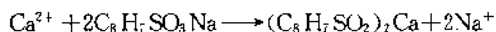


$$2C_{10}H_8+9O_2 \longrightarrow 2C_8H_4O_3+4CO_2+4H_2O$$

因为萘可以被氧化成其他的物质，实际上最大产率为 70%。试求 100 lb 的萘可以生成多少磅的邻苯二甲酸酐 $C_8H_4O_3$?

解 ☞　81 lb

4.54　一种工业用离子交换树脂的化学式为 $C_8H_7SO_3Na$，常用于软化水，反应式如下：

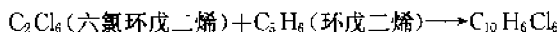


$$Ca^{2+}+2C_8H_7SO_3Na \longrightarrow (C_8H_7SO_3)_2Ca+2Na^+$$

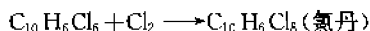
试求这种树脂交换 Ca^{2+} 离子的最大能力是多少? 用 mol Ca^{2+}/g(树脂)表示?

解 ☞　0.002 4 mol Ca^{2+}/g(树脂)

4.55　氯丹(八氯化甲桥茚，$C_{10}H_6Cl_8$)是一种强力杀虫剂，它由两步反应制得：



$$C_5Cl_6\text{(六氯环戊二烯)}+C_5H_6\text{(环戊二烯)} \longrightarrow C_{10}H_6Cl_6$$



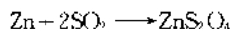
$$C_{10}H_6Cl_6+Cl_2 \longrightarrow C_{10}H_6Cl_8\text{(氯丹)}$$

试求：(a)500 g C_5Cl_6 可以生成多少克 $C_{10}H_6Cl_8$?

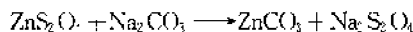
(b)杀虫剂 $C_{10}H_6Cl_8$ 中氯的百分含量是多少?

解 ☞　(a)751 g;(b)69.2% Cl

4.56　工业用连二亚硫酸钠中 $Na_2S_2O_4$ 的纯度为90%,制备方法如下:



$$Zn+2SO_2 \longrightarrow ZnS_2O_4$$



$$ZnS_2O_4+Na_2CO_3 \longrightarrow ZnCO_3+Na_2S_2O_4$$

试求在其他反应物足量的条件下,100 t 的 Zn 可以制备多少吨工业用连二亚硫酸钠?

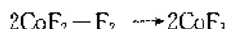
解 ☞　296 t

4.57　碳氟聚合物可以用聚乙烯的氟化工艺制得,反应如下:



$$(CH_2)_n+4nCoF_3 \longrightarrow (CF_2)_n+2nHF+4nCoF_2$$

n 为整数。CoF_3 可以通过下列反应产生:

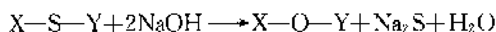


$$2CoF_2+F_2 \longrightarrow 2CoF_3$$

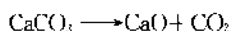
试求:(a)若生成的 HF 不能回收利用,生成 1 kg 碳氟聚合物需要消耗多少千克的氟? (b)若 HF 可以被回收利用,电解成 H_2 和 F_2,F_2 又可以与 CoF_2 反应生成 CoF_3,则生成 1 kg 碳氟聚合物要消耗多少千克的氟?

解 ☞　(a)1.52 kg;(b)0.76 kg

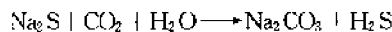
4.58　在原煤燃烧之前,采用预先脱除有机硫的技术,反应如下:



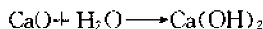
$$X—S—Y+2NaOH \longrightarrow X—O—Y+Na_2S+H_2O$$



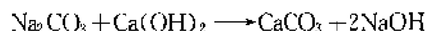
$$CaCO_3 \longrightarrow CaO+CO_2$$



$$Na_2S+CO_2+H_2O \longrightarrow Na_2CO_3+H_2S$$



$$CaO+H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2$$

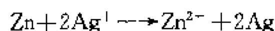


$$Na_2CO_3+Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCO_3+2NaOH$$

若原煤中硫杂质的含量为1.0%,试问处理 100 t 原煤需要多少吨 $CaCO_3$,才能够依次分解出足量的 $Ca(OH)_2$ 和最初过滤用的 NaOH?

解 ☞　3.12 t

4.59　银可以被金属锌从其盐溶液中置换出来,反应如下:

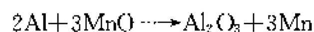


$$Zn+2Ag^+ \longrightarrow Zn^{2+}+2Ag$$

一片重 50 g 的锌片投入到 100 L 浓度为 3.5 g Ag^+/L 的盐溶液中,试求:(a)哪种物质完全反应? (b)另一种过量反应物将剩余多少?

解 ☞　(a)Zn;(b)1.9 g Ag^+/L

4.60　下列反应进行到限量反应物完全反应为止:

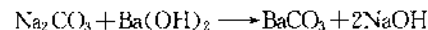


$$2Al+3MnO \longrightarrow Al_2O_3+3Mn$$

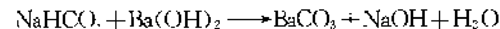
100 g 的 Al 和 200 g 的 MnO 混合物加热反应,试求哪种物质过量? 过量多少

解 ☞　Al, 49 g

4.61　Na_2CO_3 和 $NaHCO_3$ 的混合物重 1.023 5 g,溶解后与过量 $Ba(OH)_2$ 反应,生成 2.1 8 g $BaCO_3$,反应如下:



$$Na_2CO_3+Ba(OH)_2 \longrightarrow BaCO_3+2NaOH$$

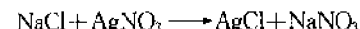


$$NaHCO_3+Ba(OH)_2 \longrightarrow BaCO_3+NaOH+H_2O$$

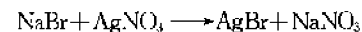
试求 $NaHCO_3$ 在原始混合物中的百分含量?

解 ☞　39.51% $NaHCO_3$

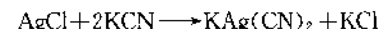
4.62　NaCl 和 NaBr 的混合物重 3.508 4 g,溶解后与足量的 $AgNO_3$ 生成沉淀 AgCl 和 AgBr。洗涤后的沉淀用 KCN 溶解并使溶解物电解,各反应如下:



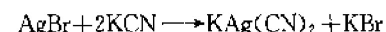
$$NaCl+AgNO_3 \longrightarrow AgCl+NaNO_3$$



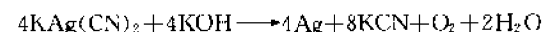
$$NaBr+AgNO_3 \longrightarrow AgBr+NaNO_3$$



$$AgCl+2KCN \longrightarrow KAg(CN)_2+KCl$$



$$AgBr+2KCN \longrightarrow KAg(CN)_2+KBr$$



$$4KAg(CN)_2+4KOH \longrightarrow 4Ag+8KCN+O_2+2H_2O$$

最后一步反应完成后,沉淀物金属银称重为 5.502 8 g。试求原混合物中的成分?

解 ☞　65.23%NaCl;34.77%NaBr

第 5 章 气体测量

气体体积

不像液体和固体，气体的体积与压力和温度有密切的关系，因此必须特别注意影响气体体积的因素。

压力

压力定义为单位面积上的作用力。

$$\text{压力}=\frac{\text{垂直作用在某一面积上的力}}{\text{作用力分布的面积}}$$

$$\text{压力(帕斯卡)}=\frac{\text{作用力(牛顿)}}{\text{面积(平方米)}}$$

故帕斯卡定义为：$1\ \text{Pa}=1\ \text{N/m}^2=(1\ \text{kg}\cdot\text{m/s}^2)/\text{m}^2=1\ \text{kg/m}\cdot\text{s}^2$。

圆柱液体施加的压力为

$$\text{压力}=\text{高度}\times\text{液体密度}\times\text{重力加速度}$$

$$\text{压力(Pa)}=\text{高度(m)}\times\text{液体密度(kg/m}^3)\times 9.81\ \text{m/s}^2$$

标准大气压力

由于空气具有重量，所以它可以产生压力。大气压力就是由于受到上面空气的重压产生的。一个标准大气压*等于101 325 Pa(1 atm)，它近似等于海平面上大气压力的平均值。标准大气压也近似等于 0 ℃时海平面上 760 mm 汞柱产生的压力(误差在 $1/10^6\sim1/10^7$ 之间)。托**(torr)定义为：760 torr=1 atm。在本书习题中，托(torr)和毫米汞柱(mmHg)是相同的。巴**(bar)定义为：$1\ \text{bar}=10^5\ \text{Pa}$(准确值)。最近在热力学数据报告中，规定用 1 巴代替 1 atm 作为标准压力。

压力计

气体压力通常用与容器相连的压力计测量。通常压力计里装有汞之类的液体，它的高度可读取，以 mmHg(或 torr)为压力单位。如图 5－1(a)所示，由于先在压力计的密闭管中装满汞，因此水银面的高度差就是气体压力的绝对值。开管压力计显示气体压力和大气压力之间的差。在图 5－1(b)中气体压力小于大气压，而图 5－1(c)中气体压力大于大气压。

还可以利用其他种类的压力计测量压力。它们通常是刻度压力计，可读出相对压力，也就是超过大气压的部分，与图 5－1(c)中的开管压力计相似。绝对压力计[类似于图 5－1(a)]通常也在刻度盘上标记出相对压力。大多数压力计都被驾驶员用于检查轮胎，测量轮胎中气体的相对压力。

标准状态(S. T. P.)

标准状态(S. T. P)是指温度为 0 ℃(273.15 K，在本书中大多数用 273 K)和压力为标准大气压(1 atm=760 torr)的状态。由于气体的体积和密度都受到温度和压力的影响，所以通常将所有气体的体积都转化为标准状态下的体积以便于相互比较。

---

* 译者注：我国的国家标准及国际标准过去规定标准压力为 $P^\ominus$=101.325 kPa(即 1 atm)，而新的标准规定 $P^\ominus$=100.000 kPa。

** 托(torr)和巴(bar)为非法定单位。

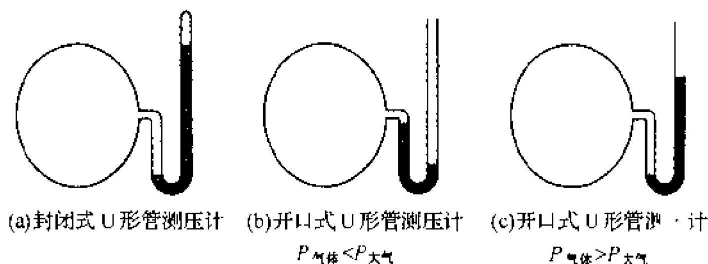


图 5-1　用压力计测量容器内气体的压力示意图

气体定律

当压力很低而温度很高时，发现所有的气体都遵循三个简单的定律，这些定律使气体体积与压力和温度联系起来。若某气体遵循这些定律，那么就认为此气体是理想气体。下面要介绍的这些定律，不适用于因体积或温度改变发生化学变化的气体。例如 NO_2 气体，当增大压力或降低温度时 NO_2 会聚合成 N_2O_4。

Boyle 定律

当温度保持恒定时，一定质量的理想气体的体积与气体压力成反比。数学上可表示为一定量气体的压力与体积的乘积恒为常数。因此，恒温下比较一定量的理想气体在两个不同状态的性质时(这两个状态分别称为始态和终态)，我们可得到以下方程：

$$(PV)_{始态}=(PV)_{终态}\quad 或\quad P_1V_1=P_2V_2$$

脚标 1 或 2，表示气体状态，1 指始态，2 表示终态。这个定律可以直接用来检验哪些真实气体近似具有理想气体的行为。

Charles 定律

当压力保持恒定时，一定质量气体的体积与绝对温度成正比。所以恒压时：

$$\left(\frac{V}{T}\right)_{始态}=\left(\frac{V}{T}\right)_{终态}\quad 或\quad \frac{V_1}{T_1}=\frac{V_2}{T_2}$$

此处，T_1 和 T_2 表示气体两种状态的绝对温度。

Gay-Lussac 定律

当容积保持恒定时，一定质量气体的压力与绝对温度成正比。因此，恒容时：

$$\frac{P_1}{T_1}=\frac{P_2}{T_2}$$

联合气体定律

联合气体定律是一个用来描述气体体积、压力和温度之间关系的方程式，也称为"联合气体方程"，可由以上三个气体定律中的任意两个推导出来：

$$\frac{P_1V_1}{T_1}=\frac{P_2V_2}{T_2}=常数$$

从联合气体方程可知，一定质量的理想气体的压力和体积的乘积被它的绝对温度来除所得的商，在状态变化中总是保持不变的(见题 5.6)。

由于许多计算都是已知始态体积求终态体积，所以联合气体定律常写成如下形式：

$$V_2=V_1\left(\frac{T_2}{T_1}\right)\left(\frac{P_1}{P_2}\right)质量恒定$$

该表达式表明，给定质量的气体体积与绝对温度成正比与压力成反比。需要注意的是，T_1 和

T_2 的单位必须采用开氏温标，而压力 P_1 和 P_2 的单位及体积 V_1 和 V_2 的单位则可以根据需要任意选择。

理想气体密度

当给定质量的气体体积增大时，单位体积内的气体质量(即密度)成比例地下降。因此气体密度(d)与其体积成反比。所以联合气体定律可以写为

$$d_2 = d_1 \frac{V_1}{V_2} = d_1\left(\frac{T_1}{T_2}\right)\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$

Dalton 分压定律

混合气体某组分的分压就等于在与混合气体相同的温度下该组分单独占据与混合气体相同体积时所产生的压力。根据 Dalton 定律，混合气体的总压力等于各组分分压的总和。

严格说，Dalton 定律只适用于理想气体。当压力只有几个大气压或者更低时，混合气体可以认为是理想气体，本书可以用这个定律进行计算。

液面上的气体

如果气体是在易挥发液体(如水)的表面上收集到的，那么它的压力值需要进行适当的修正，因为气体中含有水蒸气。在气-液相达到平衡时，气体中的水蒸气达到饱和，它充满整个体积并产生分压。水的蒸气压是温度的函数，当温度恒定时，水蒸气分压是一个常数，它与其他气体组分的性质以及分压无关。各种温度下水的蒸气压数值可在手册或其他参考书中查到。如果测得的是总压(气体压力＋水的蒸气压)，总压必须减去蒸气压才能得到气体的分压

气体分压＝(总压)－(水的蒸气压)

如果气体是在汞的表面上收集到的，那么它的压力值就不需要进行修正，因为常温下汞的蒸气压很小，可以忽略不计。

偏离理想状态

严格说，上面所讨论的定律只适用于理想气体。事实上，当压力充分高、温度足够低时，所有的气体都会液化，这表明所有气体高温、低压时都是非理想气体。只有在低压、高温离液化条件很远的情况下，才能表现出理想气体的特性。实际上，当压力低于几个大气压时，所有的气体均被充分稀释，应用联合气体定律的可靠性也只有百分之几或者更高一些。

习 题 解 答

压力的定义

5.1　一个高为 76 cm 的容器，在 25 ℃下，当它充满(a)水，(b)汞时，试计算顶端与底部之间的压力差？已知 25 ℃时，汞的密度为 13.53 g/cm³，水的密度为 0.997 g/cm³。

解　高度和密度使用 SI 标准国际单位制

(a)压力＝高度×密度×g

$=(0.76\ \mathrm{m})(997\ \mathrm{kg/m^3})(9.81\ \mathrm{m/s^2})=7.43\times10^3\ \mathrm{Pa}$

或 7.43 kPa

(b)压力$=(0.76\ \mathrm{m})(13\ 530\ \mathrm{kg/m^3})(9.81\ \mathrm{m/s^2})=100.9\times10^3\ \mathrm{Pa}$

或 100.9 kPa

5.2　已知大气密度为 1.2 kg/m³，汞的密度为 13.53×10³ kg/m³，试计算使压力计的读数为 76 cm 汞柱的空气柱的高度？

解　　　　汞的压力＝空气的压力

$$汞的高度\times汞的密度\times g=空气高度\times空气密度\times g$$
$$(0.76\ \text{m})(13\ 530\ \text{kg/m}^3)=h(1.2\ \text{kg/m}^3)$$
$$h=\frac{(0.76\ \text{m})(13\ 530\ \text{kg/m}^3)}{1.2\ \text{kg/m}^3}=8.6\ \text{km}$$

实际上,空气的密度随高度上升而降低,因此大气高度应超过 8.6 km,现代飞机常规飞行高度已经超过 8.6 km(28 000 ft)。

气体定律

5.3 一定质量的氧气,压力为 740 torr 时,体积为 5.00 L,若温度恒定,计算标准气压下相同质量气体的体积?

解 ☞ 图 5-2 描绘了气体的变化过程,标准压力为 760 torr。

由 Boyle 定律:

$$P_1V_1=P_2V_2 \quad 或 \quad V_2=\frac{P_1}{P_2}V_1=\frac{740\ \text{torr}}{760\ \text{torr}}(5.00\ \text{L})=4.8\ \text{L}$$

由于压力之间以及体积之间是比率关系,所以可以任意选择压力和体积的单位(本题用 torr 和 L)。

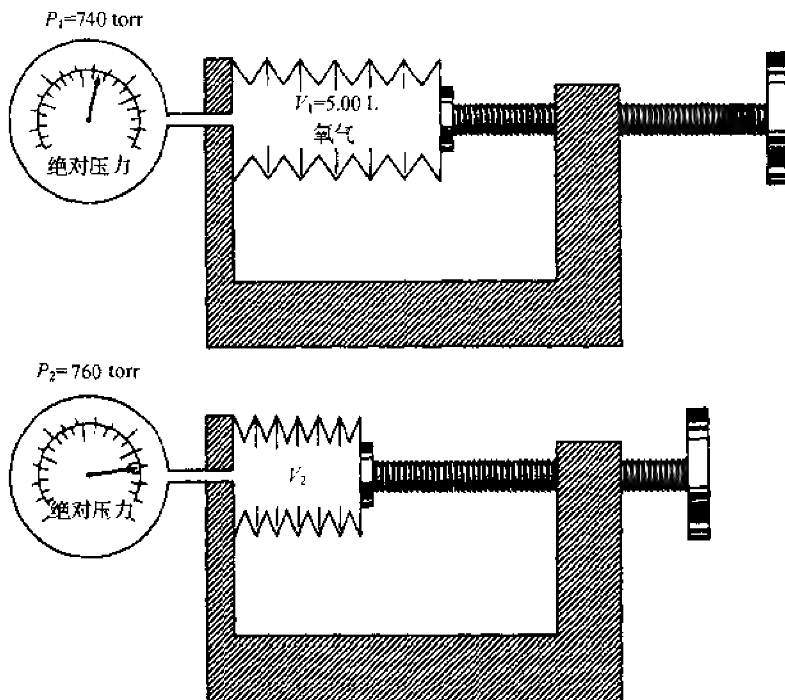


图 5-2 题 5.3 图示

5.4 100 ℃下,一定质量氖气的体积为 200 cm³。若压力保持不变,试计算 0 ℃时该氖气的体积?

解 ☞ 图 5-3 描绘了变化过程。由 Charles 定律:

$$\frac{V_1}{T_1}=\frac{V_2}{T_2} \quad 或 \quad V_2=\frac{T_2}{T_1}V_1=\frac{(0+273)\text{K}}{(100+273)\text{K}}(200\ \text{cm}^3)=146\ \text{cm}^3$$

在气体定律中必须使用绝对温度。

5.5 一个充满二氧化碳气体的钢罐,已知其温度为 27 ℃,压力为 12.0 atm。试计算加热至 100 ℃时的气体压力?

解 ☞ 见图 5-4,由 Gay-Lussac 定律:

$$\frac{P_1}{T_1}=\frac{P_2}{T_2} \quad 或 \quad P_2=\frac{T_2}{T_1}P_1=\frac{(100+273)\text{K}}{(27+273)\text{K}}(12.0\ \text{atm})=14.9\ \text{atm}$$

5.6 试由 Boyle 定律和 Charles 定律推导出联合气体方程。

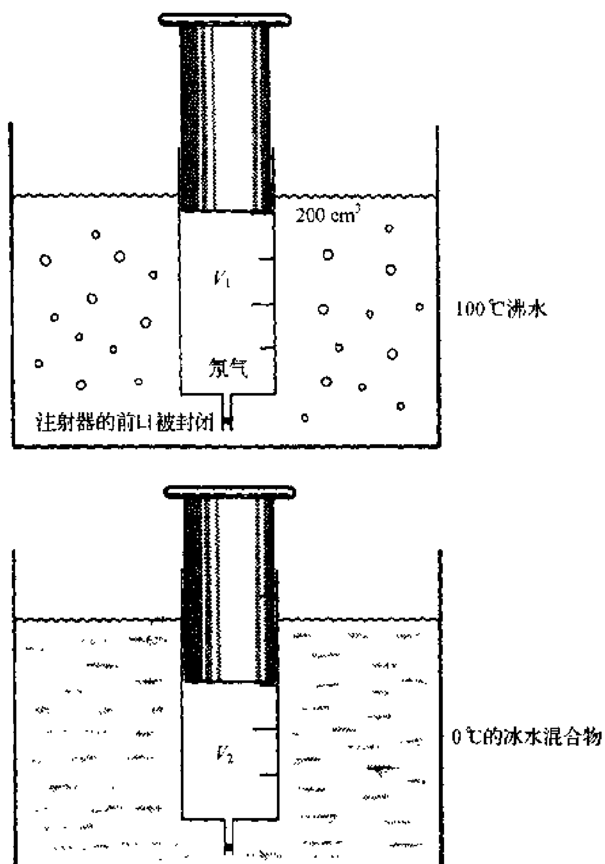


图5-3　题5.4图示

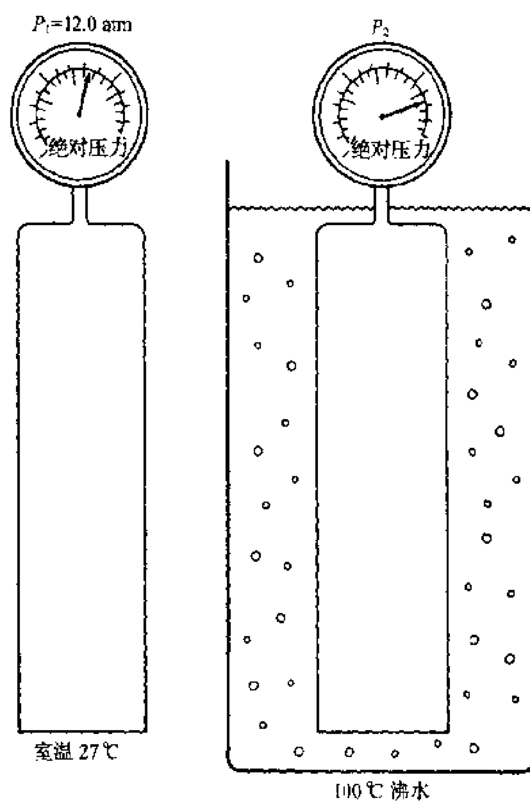


图5-4　题5.5图示

解 ☞　将气体膨胀过程分为恒温和恒压两步完成：

$$[P_1V_1T_1]\xrightarrow{T\text{恒定}}[P_2V_xT_1]\xrightarrow{P\text{恒定}}[P_2V_2T_2]$$

$$P_1V_1=P_2V_x \qquad \frac{V_x}{T_1}=\frac{V_2}{T_2} \qquad \text{故 } V_x=\frac{T_1V_2}{T_2}$$

将右边 V_x 的表达式代入左边的方程式

$$P_1V_1=P_2\frac{T_1V_2}{T_2} \quad \text{或} \quad \frac{P_1V_1}{T_1}=\frac{P_2V_2}{T_2}$$

5.7　试计算 5 ℃、760 torr 下，20.0 L 的氦气在 30 ℃、800 torr 下的体积

解 ☞　见图 5－5，由联合气体定律得(5 ℃＝278 K，30 ℃＝303 K)：

$$\frac{P_1V_1}{T_1}=\frac{P_2V_2}{T_2} \quad \text{或} \quad V_2=V_1\left(\frac{T_2}{T_1}\right)\left(\frac{P_1}{P_2}\right)=(20.0\ \mathrm{L})\left(\frac{303\ \mathrm{K}}{278\ \mathrm{K}}\right)\left(\frac{760\ \mathrm{torr}}{800\ \mathrm{torr}}\right)=20.7\ \mathrm{L}$$

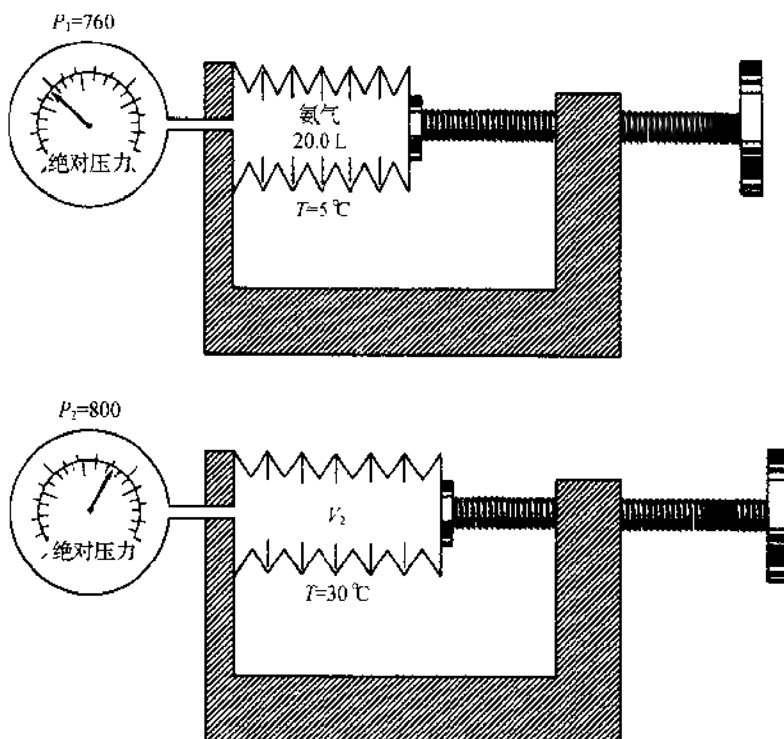


图 5－5　题 5.7 图示

5.8　1.00 atm 和－20 ℃下，1 L 的气体被加热至 40 ℃。试计算使它的体积减小至 1/2 L 时的气体压力。

解 ☞　由联合气体方程定律：

$$\frac{P_1V_1}{T_1}=\frac{P_2V_2}{T_2} \quad \text{或} \quad P_2=P_1\left(\frac{V_1}{V_2}\right)\left(\frac{T_2}{T_1}\right)=(1\ \mathrm{atm})\left[\frac{1\ \mathrm{L}}{\frac{1}{2}\mathrm{L}}\right]\left(\frac{313\ \mathrm{K}}{253\ \mathrm{K}}\right)=2.47\ \mathrm{atm}$$

5.9　27 ℉下，一位车手给轮胎充气，气压为 30.0 磅/平方英寸(psi*)，行驶了很长的一段时间后，他发现轮胎的气压上升至 34.2 psi。试估算轮胎里的空气的温度(℉)。

假设轮胎压力计的读数为相对压力，轮胎的体积保持不变，周围环境的压力为 1.00 atm。

解 ☞　由题 1.9 的计算可知，1 atm 等于 14.7 psi。因此初始和最终压力分别为(30.0＋14.7)psi 和(34.2＋14.7)psi。由于绝对零度为－460 ℉(图 1－1)，所以绝对温度为(27＋460)华氏温差。运用 Gay-Lussac 定律(恒容)：

---

* 为非法定单位。1 psi＝1 lbf/in²＝6.895×10³ Pa。

$$T_2 = T_1 \times P_2/P_1 = (27+460)(34.2+14.7)/(30.0+14.7)$$
$$=533 \text{ 华氏度}; 533-460=73\ ℉$$

本题说明了压力或温度的单位如果前后一致，则任何单位制都可以使用，但必须是绝对数值。注意：在一些英语为母语的国家中绝对温标使用华氏温度，也叫做兰金温标，符号为°R。它不属于国际单位制(SI)。

5.10 某容器中装有 6.00 g 温度为 150 ℃，压力为 100 kPa 的二氧化碳。若二氧化碳的压力不变，温度为 30 ℃，试问此容器能装多少克二氧化碳？

解 ☞ 设容器的体积为 V_1，6.00 g 的 CO_2 30 ℃时的体积为 V_2。由 Charles 定律：

$$V_2/V_1 = (30+273)/(150+273) = 0.716$$

由于 6.00 g CO_2 所占的体积为 $0.716V_1$，所以充满容器(V_1)需要 CO_2

$$6.00\ \text{g}/0.716 = 8.38\ \text{g}$$

气体密度

5.11 标准状态(S. T. P.)下氦气的密度为 0.178 6 kg/m³。一定量氦气(S. T. P.)通过改变温度和压力使它的体积膨胀为原来的 1.500 倍，试计算它的最终密度？

解 ☞ 气体的密度与体积成反比

$$\text{最终密度}=(0.178\,6\ \text{kg/m}^3)\left(\frac{1}{1.500}\right)=0.119\,1\ \text{kg/m}^3\,{}^{*}$$

5.12 标准状态(S. T. P.)下，氧气的密度为 1.43 g/L。试计算 17 ℃，700 torr 时氧气的密度？

解 ☞ 联合气体定律表明，理想气体的密度与绝对温度成反比，而与压力成正比。

$$d_2=d_1\left(\frac{T_1}{T_2}\right)\left(\frac{P_2}{P_1}\right)=(1.43\ \text{g/L})\left(\frac{273\ \text{K}}{290\ \text{K}}\right)\left(\frac{700\ \text{torr}}{760\ \text{torr}}\right)=1.24\ \text{g/L}$$

分压定律

5.13 压力为 760 torr 的混合气体中，氮气、氧气和二氧化碳所占的体积百分比分别为 65.0%、15.0%和 20.0%。试计算各组分的分压(torr)？

解 ☞ 理想气体的基本性质是混合气体的每个组分都充满整个混合气体的体积。组分的体积百分比是指在相同的压力和温度下，混合之前各气体的体积。因此在 760 托(torr)下，65 体积氮气，15 体积氧气，20 体积二氧化碳混合得到 100 体积的混合气体。混合后各组分的体积增加，压力成比例地降低(Boyle 定律)。

$$N_2 \text{ 的分压}=(760\ \text{torr})\left(\frac{65}{100}\right)=494\ \text{torr}$$

$$O_2 \text{ 的分压}=(760\ \text{torr})\left(\frac{15}{100}\right)=114\ \text{torr}$$

$$CO_2 \text{ 的分压}=(760\ \text{torr})\left(\frac{20}{100}\right)=\underline{152\ \text{torr}}$$

核对：总压＝分压总和＝760 torr

5.14 已知 20 ℃时混合气体中各组分的分压为：氢气 200 torr，二氧化碳 150 torr，甲烷 320 torr，乙烯 105 torr。试计算：(a)混合气体的总压？(b)氢气的体积百分比？

解 ☞ (a) 混合物的总压＝各分压之和＝200+150+320+105＝775 torr

(b) 由 Boyle 定律可知，压力百分数等于体积百分数

$$H_2 \text{ 的体积分数}=\frac{H_2\ \text{的分压}}{\text{混合气体的总压}}=\frac{200\ \text{torr}}{775\ \text{torr}}=0.258=25.8\%$$

5.15 一个装有氧气的容器，其体积为 200 mL，压力为 200 torr；另一个装有氮气的容器体积

---

* 1 kg/m³ = 1 g/L。

为 300 mL，压力为 100 torr，如图 5－6。将两个容器连接在一起，使他们充分混合。假设温度不变，试计算各组分的分压和混合气体的总压？

解 最终总体积为 500 mL。

$$\text{氧气}\quad P_{终}=P_{初}\left(\frac{V_{初}}{V_{终}}\right)=(200\ \text{torr})\left(\frac{200}{500}\right)=80\ \text{torr}$$

$$\text{氮气}\quad P_{终}=P_{初}\left(\frac{V_{初}}{V_{终}}\right)=(100\ \text{torr})\left(\frac{300}{500}\right)=60\ \text{torr}$$

$$\text{总压}=(80\ \text{torr})+(60\ \text{torr})=140\ \text{torr}$$

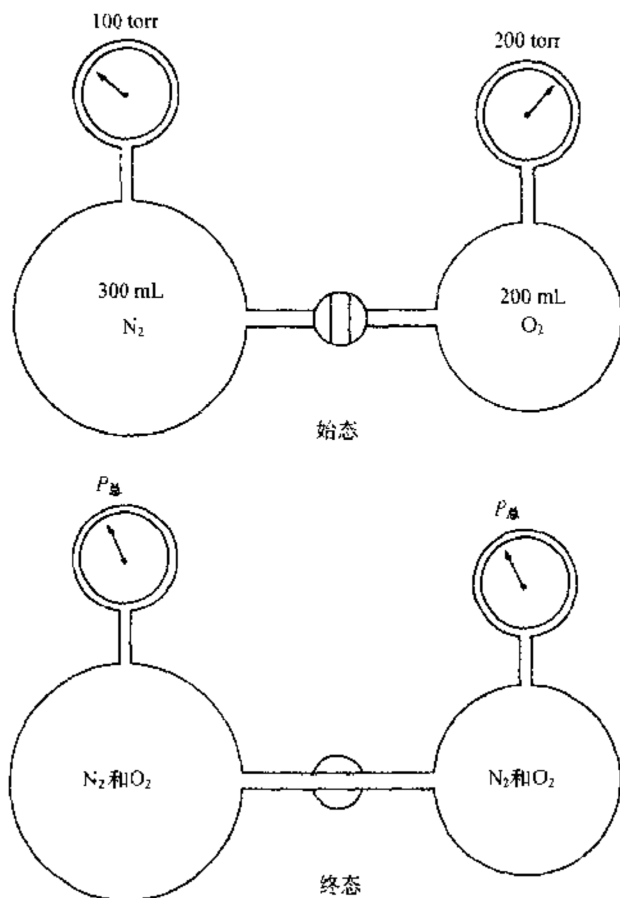


图 5－6　题 5.15 图示

液体表面上的气体

5.16　23 ℃、800 torr 下，用排水取气收集氧气的体积为 100 cm^3，试计算干燥氧气的标准体积？已知 23 ℃下水的蒸气压为 21.1 torr。

解 用排水取气收集的气体，实际上是氧气和水蒸气的混合物。23 ℃时混合物中水蒸气的分压为 21.1 torr。因此

$$\text{干燥氧气的压力}=(\text{总压})-(\text{水的蒸气压})$$
$$=(800\ \text{torr})-(21\ \text{torr})=779\ \text{torr}$$

所以，对于干燥氧气，$V_1=100\ cm^3$，$T_1=23+273=296K$，$P=779$ torr。转换成标准状态

$$V_2=V_1\left(\frac{T_2}{T_1}\right)\left(\frac{P_1}{P_2}\right)=(100\ cm^3)\left(\frac{273\ K}{296K}\right)\left(\frac{779\ \text{torr}}{760\ \text{torr}}\right)=94.5\ cm^3$$

5.17　在 20 ℃的水面上完成测量基本新陈代谢的实验，测量时间为 6 min，病人消耗的空气为 52.5 L。已知 20 ℃时水的蒸气压为 17.5 torr，大气压为 750 torr。呼出气体中氧气所占的体积百分率为 16.75%，吸入气体中氧气的体积百分数为 20.32%，二者均以干

燥气体为基准。忽略溶于水的气体和呼出、吸入空气的体积变化，计算病人每分钟消耗的氧气(cm^3，换算为标准态)。

解 干燥空气(S. T. P.)的体积$=(52.5\ L)\left(\frac{273\ K}{293\ K}\right)\left[\frac{(750-17.5)\ torr}{760\ torr}\right]=47.1\ L$

$$氧气的消耗速率=\frac{消耗氧气的体积(S.T.P.)}{消耗氧气的时间}$$

$$=\frac{(0.2032-0.1675)(47.1\ L)}{6\ min}=0.280\ L/min=280\ cm^3/min$$

5.18 在试管内的汞表面上一定质量的气体20 ℃时的体积为50.0 cm^3，试管内汞的水平面比试管外汞的水平面高出200 mm，如图5-7所示。试计算气体的体积(S. T. P.)?

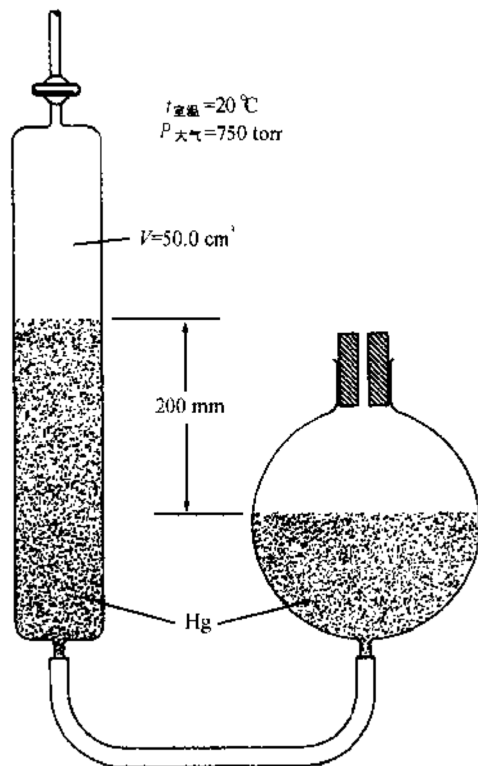


图5-7　题5.18图示

解 当用排液取气法收集到气体后，经常要调整集气瓶的相对位置，以使集气瓶的内液面与球形瓶的液面在同一水平面上。若不方便调整时，必须计算液面高度差的影响。

20 ℃时汞(Hg)的蒸气压很小可以忽略不计，因此不必矫正。如果气体是在水的表面(如题5.16和题5.17)则必须矫正。

由于汞的内部液面比外部液面高200 mm，所以气体的压力比大气压力750 torr低200 mm Hg=200 torr。

$$体积(S.T.P.)=(50.0\ cm^3)\left(\frac{273\ K}{293\ K}\right)\left[\frac{(750-200)\ torr}{760\ torr}\right]=33.7\ cm^3$$

补充习题

5.19 已知：25 ℃时水的蒸气压为23.8 torr，将它用下面形式表达：(a)大气压；(b)千帕。

解 (a) 0.0313 atm；(b) 3.17 kPa

5.20 研究人员发现樟脑在148 ℃、3.09×10^9 N/m^2下结晶，试将其相转变压力用大气压为单位表示。

解 3.05×10^4 atm

5.21 在地面上有一个充满氢气的气象气球，已知其体积为48.0 ft^3，地面上的压力为753 torr。计算它在将被发射的山顶上时的体积。假设山顶的温度与地面一样，而压力只有652 torr(忽略压力对气球外壳

的任何影响)。

解 ☞　55.4 ft^3

5.22 在一个带有可以移动的活塞的气缸内的压力为 1 atm 的氢气 10 L，在相同的温度下，移动活塞使气体体积变成 2 L，试计算此时气缸内的气体压力？

解 ☞　5 atm

5.23 工厂中，647 ℃时氯气在电解池阳极的排放速度为 3.65 L/min。在泵的入口处它被冷却至 63 ℃。假设压力恒为常数，计算泵的入口处氯气的速度？

解 ☞　1.33 L/min

5.24 一定质量的氢气密封在一个恒容的铂容器中，当铂容器被浸入冰浴时，气体压力为 1 000 torr。试问：(a)当压力计指示绝对压力为 100 torr 时，铂容器内气体为多少摄氏度？(b)当铂容器加热至 100 ℃时，压力计所指示的压力为多少？

解 ☞　(a)−246 ℃；(b)1 366 torr

5.25 氦气是一种珍贵的气体资源，长途运行的载人气球通常要带有一些备用氦气。已知在 31 ℃、1.00 atm (14.7 lbf/in^2，或 psi)下一个气球可容纳 18 700 ft^3 的氦气。如果每个气缸容积为 2.50 ft^3，温度为 11 ℃时，气缸的安全压力为 2 000 psi，计算需要多少个钢制的气缸来储存备用氦气？

解 ☞　52 个(计算结果为 51.4 个)

5.26 50 ℃、785 torr 下一定质量气体所占的体积为 350 mL。试计算标准状态下气体的体积？

解 ☞　306 mL

5.27 在容器中气体发生反应，如图 5-7 所示。第一次观察时，大气压力为 752 torr，室温为 26 ℃，汞液面比管内汞液面低 279 mm，气体体积为 47.3 cm^3。第二天，室温为 17 ℃，大气压力为 729 torr，如果调整球体使汞液面与原来一致，则可测得气体体积的读数是多少？

解 ☞　29.8 cm^3

5.28 在温度为 25 ℃，压力为 755 torr 的水面上有 500 cm^3 氮气，氮气中的水蒸气达到饱和。已知 25 ℃时水蒸气的分压为 23.8 torr，试计算干燥氮气的体积(S.T.P)？

解 ☞　441 cm^3

5.29 标准状态下干燥气体的体积为 127 cm^3。如果相同质量的气体在 23 ℃的水面上，混合气体的总压为 745 torr，试计算气体的体积？已知 23 ℃时水的蒸气压为 21 torr。

解 ☞　145 cm^3

5.30 在 −30 ℃、556 Pa 下，一定质量气体的体积为 0.825 L。若体积变为 1 L，温度变为 20 ℃，计算该气体的压力。

解 ☞　553 Pa

5.31 一个容积为 57.3 L 的压力容器，它的安全阀设定在 875 kPa 时打开。有一个化学反应预期在标准大气压下生成 472 L 气体产物，如果周围环境温度可以升至 105 ℉，计算是否可以用上述的容器来储存？

解 ☞　不可以；最终压力为 959 kPa

5.32 通过标准状态下的气体密度可以方便地测得摩尔质量(见题 6.1)。然而对于液体物质，通常必须提高温度和降低压力才能测量其气体密度。有一气体 98 ℃、638 torr 时的密度为 3.[illegible] g/L，计算在标准状态下的密度，单位为 g/L(与 kg/m^3 相同)。

解 ☞　5.59 g/L

5.33 某容器可以容纳 2.55 g 氖气(S.T.P.)，计算 100 ℃、10.0 atm 时，该容器容纳氖气的质量为多少克？

解 ☞　18.7 g

5.34 在山顶上温度计的读数为 10 ℃，压力计的读数为 700 mmHg；而在山下的温度为 30 ℃，压力为 760 mmHg。试比较山顶与山下的空气密度？

解 ☞　山顶与山下的空气密度比为 0.986 : 1.000

5.35 在带刻度的试管内，27 ℃时汞的液面上有 95 cm^3 氮的氧化物，已知 750 torr 时试管内部的汞面比外部

的高 60 mm。(a)计算相同质量的气体在标准状态下的体积;(b)当温度为 40 ℃,压力为 745 torr 时,试管内部的汞面比外部的低 25 mm,计算相同质量的气体所占的体积?

解 ☞　(a) 78 cm^3;(b)89 cm^3

5.36 距离地面某一高度的空气,估计其温度为−100 ℃,密度只是标准状态下地面空气的 $1/10^9$。假设空气的成分一致,计算空气在这个高度上的压力(单位:torr)?

解 ☞　4.82×10^{-7} torr

5.37 在 0 ℃、1 atm 下,氮气的密度为 1.25 kg/m^3。标准状态下体积为1 500 cm^3的氮气在 0 ℃下被压缩至 575 atm,发现气体体积为 3.92 cm^3,偏离 Boyle 定律的计算值。试计算最终的非理想气体的密度?

解 ☞　478 kg/m^3

5.38 通过观察酵母细胞悬浮液上方气体压力的降低来测量酵母细胞悬浮体的呼吸作用。装置如图 5-8 所示,气体封闭在体积为 16.0 cm^3 恒容容器内,这样整个压力的改变就是由于氧气被细胞吸收的结果。压力通过压力计中密度为 1.034 g/cm^3 的液体来测量,调整液体的量保持封闭端的液体面不变。整个容器浸在温度为 37 ℃的恒温装置中。在 30 min 的观察期内,压力计开口端的液面下降了 37 mm,忽略氧气在酵母粉悬浮体中的溶解,试计算细胞消耗氧气的速率(单位:mm^3/h)?

解 ☞　105 mm^3/h

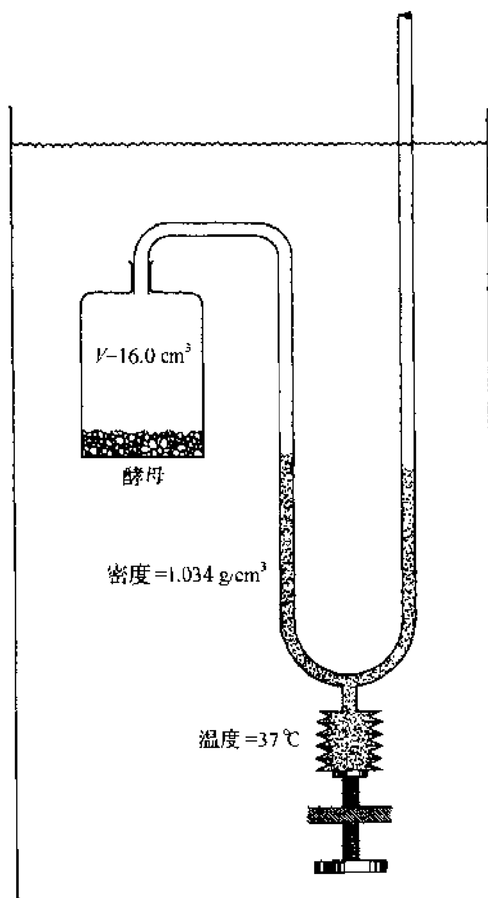


图 5-8　题 5.38 图示

5.39 通过选择性吸收氮的氧化物,分析由 N_2、NO 和 NO_2 组成的混和物的各组成百分比。混和物的最初体积为 2.74 cm^3,经过水处理吸收了 NO_2 后,体积为 2.02 cm^3;残余的气体和硫酸亚铁溶液一起充分振荡吸收 NO,此后体积为 0.25 cm^3。所有的体积测量都在大气压下,忽略水蒸气。试计算初始混合物中各组成气体的体积百分比?

解 ☞　9.1% N_2, 64.6%NO, 26.3%NO_2

5.40 一个内部体积为 60 cm^3 手球内充满压力为 1.35 atm 的空气,一个马虎的选手又给它注入 25 cm^3 压力为 1.00 atm 的空气,结果手球爆裂。假设手球的体积不变,计算被损坏的手球的内部压力。

解 ☞　1.77 atm

5.41　一个 250 mL 的烧瓶装有压力为 500 torr 的氪气；另一个 450 mL 的烧瓶装有压力为 950 torr 的氦气。打开连接它们的活塞，使两种气体混合。假设在所有的操作过程中温度恒定，计算最终的总压和各气体的体积百分比？忽略活塞的体积。

解 ☞　789 torr，22.6% Kr

5.42　在工厂里，一个玻璃真空管在 750 ℃下密封，残留的空气压力为 4.5×10^{-7} torr。然后用金属吸收剂消耗尽所有的氧气（占空气体积的 21%）。计算 22 ℃时管内的最终压力？

解 ☞　1.03×10^{-7} torr

5.43　80 ℃时水的蒸气压为 355 torr。一个 100 mL 的容器中有被水饱和的氧气，它的温度为 80 ℃，总压为 760 torr。在相同的温度下，用泵将容器中的所有组分打到一个体积为 50 mL 的容器内。计算最终的平衡状态时，氧气和水蒸气的分压，以及气体总压？忽略任何凝结水的体积。

解 ☞　810 torr，355 torr，1 165 torr

5.44　一气体样品被收集在类似图 5－7 所示的容器内，该容器中的封闭液体是水。17 ℃时气体体积为 67.3 cm^3，大气压为 723 torr，球形瓶中的水平面比集气瓶内的低 210 mm。后来，房间温度升至 34 ℃，气压升至 741 torr，试验员慢慢地调整球形瓶水平面与集气瓶相同。试计算新的体积读数？已知水的蒸气压：17 ℃时为 14.5 torr，34 ℃时为 39.9 torr；汞的密度为水的 13.6 倍。

解 ☞　70.4cm^3

第6章 理想气体定律和气体分子运动论

Avogadro 假说

Avogadro 假说提出在相同温度和压力下,任何具有相同体积的气体都含有同样数目的分子。若体积是在相同条件下测得的,那么 1 L (或其他体积单位,如 mL、m^3)的氧气和 1 L(或其他体积单位,如 mL、m^3)的氢气含有相同数目的分子。

正如在例 1 中我们看到的,可以根据 Avogadro 假说确定气体分子的相对质量(相对分子质量)。

例 1 已知标准状态下,1 L 氧气重 1.43 g, 1 L 一氧化碳重 1.25 g。根据 Avogadro 假说,1 L 一氧化碳气体(S. T. P.) 和 1 L 氧气(S. T. P.)含有相同的分子数。所以 1 mol 一氧化碳气体和 1 mol 氧气的重量比为 1.25/1.43。若取氧气相对分子质量为 32,则一氧化碳的相对分子质量为

$$\frac{1.25}{1.43} \times 32 = 28$$

气体密度法可精确计算相对原子质量,特别是较轻元素。甚至某些未知气体样品的相对分子质量也可由密度实验(结合化学组成数据及已知的相对原子质量)求算,进而推断气体化合物的分子式。

例 2 已知一种硅的氢化物的经验式为 SiH_3,其气体密度为 2.9 g/L (S. T. P.)。将它与氧气相比(氧气的相对分子质量和密度均为已知),则该氢化物的相对分子质量为

$$\frac{2.9}{1.43} \times 32 = 65$$

虽然计算出的相对分子质量可能存在 10%的误差,但完全可以根据计算结果推导出分子式为 Si_2H_6(相对分子质量为 62.2),而排除了 SiH_3(31.1)、Si_3H_9(93.3)以及其他单位质量更高的分子式。

摩尔体积

因为 1 mol 任意气体都含有相同数目的分子 N_A,而且在标准状态下相同分子数目对应相同的体积(Avogadro 假说)。所以在标准状态下,1 mol 任何气体所占的体积都是相同的。这个特殊的体积称为标准摩尔体积,数值为 22.414 L。

由于实际气体与理想气体的性质(Avogadro 假说所描述的)有偏差,在标准状态下实际测得的摩尔体积可能会与 22.414 L 略有差异,通常低于 22.4 L。本章所涉及的实际气体的标准摩尔体积均取近似值 22.4 L。

理想气体定律

让我们应用联合气体方程(见第 5 章)来研究 1 mol 理想气体,用下标 0 表示标准状态

$$\frac{PV}{T} = \frac{P_0V_0}{T_0} = \frac{(1\ \text{atm})(22.4\ \text{L/mol})}{273\ \text{K}} = 0.082\,1\ \text{L} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

用 R 代替 $0.082\,1\ \text{L} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 这个常数,称其为通用气体常数。相同温度和压力下,n mol 理想气体的体积也成 n 倍增长,所以 $PV/T=nR$,或

$$PV = nRT$$

这就是理想气体方程,应熟记该方程及 R 的数值。当 P、V、T 和物质的量的单位分别为大气压、升、开尔文和摩尔时,R 取上面的数值。当 P 和 V 采用 SI 单位制时(帕斯卡和立方米),

$$R = 8.314\,5\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

如果气体的质量以克为单位，则可通过下式求出：

$$w = n\mathscr{M}$$

其中 $\mathscr{M}$ 表示物质的摩尔质量(g/mol)；气体的质量也可以用下式计算：

$$w = dV$$

其中，d 为气体的密度(g/L)。所以理想气体方程还可以表示为：

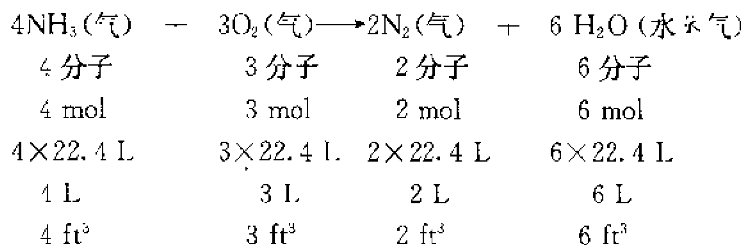
$$PV = \left(\frac{w}{\mathscr{M}}\right)RT$$

$$P = \left(\frac{d}{\mathscr{M}}\right)RT$$

对于理想气体，当 P 和 T 确定后，V 与 n 成比例变化。因此现在可以用摩尔百分比(或摩尔分数)来替代 5.12 题中用过的较为笨拙的体积百分比(或体积分数)概念进行计算。其中每一种气体都被假设占有整个混合气体的体积，但是具有其独立的分压。

反应方程式中气体体积的关系

用于表述两种或多种气体物质反应的方程式可直接指出参加反应的气体体积(P、T 确定)。气体体积对应于方程中的分子数，因此不必计算反应气体的质量即可直接求出其体积。例如：



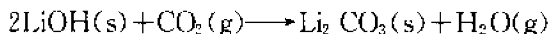
$4NH_3$(气)	+ $3O_2$(气) ⟶	$2N_2$(气)	+ $6H_2O$(水蒸气)
4 分子	3 分子	2 分子	6 分子
4 mol	3 mol	2 mol	6 mol
4×22.4 L	3×22.4 L	2×22.4 L	6×22.4 L
4 L	3 L	2 L	6 L
4 ft^3	3 ft^3	2 ft^3	6 ft^3

在给定温度和压力的条件下，若生成的水保持蒸气状态，则可得出上述关系。在标准状态下，水会冷凝为液体(体积可忽略)，所以 7 L 反应物只能生成 2 L 产物，而不是 8 L。

气体质量的化学计算

在气相反应中，一些反应物或产物的量可以用质量单位来表示，相关问题可以用第 4 章介绍的方法解答。但当应用理想气体定律时，气体的摩尔数是由该气体的体积、温度和压力决定的，因此我们总是通过平衡方程求出所有反应物和产物的相对摩尔数。

例 3　LiOH 可用于消除航天飞机循环气中的二氧化碳。



$$2LiOH(s) + CO_2(g) \longrightarrow Li_2CO_3(s) + H_2O(g)$$

如果每 100 L 循环气中含有 1.20% 二氧化碳，试计算在 29 ℃、776 torr 条件下，上述反应会消耗掉多少克 LiOH？

$$n_{CO_2} = \frac{(0.012\ 0)(100\ L)[766\ torr/(760\ torr/atm)]}{0.082\ 1\ L \cdot atm \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} \cdot 302\ K} = 0.049\ 4 mol$$

$$n_{LiOH} = 2(n_{CO_2}) = 2(0.049\ 4\ mol) = 0.098\ 8\ mol$$

$$w_{LiOH} = (0.098\ 8\ mol)(23.9\ g \cdot mol^{-1}) = 2.36\ g$$

气体分子运动论的基本假说

如果对气体的性质和温度的含义作一些假说，那么仅用这些假说就能从理论上推导出理想气体定律。有关推导过程在许多物理化学教材中都有介绍。以下是气体分子运动论的基本假说内容，它们都是在大量的实验基础上总结出来的。

1. 任何气体都是由大量的、处于不停地自由运动的分子所组成。单个分子是非常小的刚体，自身的体积与整个容器相比可以忽略不计。容器中气体在宏观上施于器壁的压强(就是压力)，是大量气体分子对器壁不断碰撞的结果。

2. 分子之间以及分子与容器器壁之间的碰撞都是完全弹性碰撞，即气体分子的动能不因碰撞而损失。弹性碰撞只会改变分子的运动方向而不会改变分子运动的速率。

3. 除非发生碰撞，否则分子间不存在相互作用力。因此，在发生碰撞前分子作匀速直线运动。

4. 每个气体分子所具有的平均动能$(\frac{1}{2}mu^2)_{平均}$与温度成正比，而与压力及气体分子自身的性质无关。这就是用标准的物理公式定义的动能，其中 m 和 u 分别是相对分子质量和分子运动的速率。相对第一章给出的有关温度的定性陈述，该公式可被看作是更为准确的温度定义。表 6－1 给出了一些常用的能量单位。

表 6－1　一些常用的能量单位

单　位	单位符号	定　义
焦耳(SI)	J	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} = N \cdot m$
卡*	cal*	4.184J
千卡*	kcal*	10^3cal
营养学中使用的卡	Cal*	10^3cal
英国使用的热量单位	Btu*	252cal=1 054J**

* 为非法定的单位和单位符号；** 近似的定义。

气体分子运动论的推论

(a) 由气体分子运动论的第 1、2 和 3 条假说及力学定律可得出一个含有 N 个分子的气体的运动方程式：

$$PV = \frac{2}{3}N\left[\left(\frac{1}{2}mu^2\right)_{平均}\right]$$

(b) 从第 4 条假说出发，经过严密的数学推倒可以得出集合分子的速率分布，即著名的 Maxwell-Boltzmann 分布。图 6－1 给出了在两个不同温度下氢气分子运动速率 u 的分布曲线图，纵坐标为分子分数，其物理意义为：分布在速率 u 附近单位速率间隔内的分子数占总分子数的比率或百分数。在分布曲线中最大值所对应的速率叫做最可几速率 u_{mp}，它比平均速率 u_{avg}略小。还有另外一个略大于 u_{avg}的速率，被称作根均方速率 u_{rms}，它的定义为在该速率下的分子动能与整个样品的平均动能相等，也就是：

$$\frac{1}{2}m(u_{rms})^2 = \left(\frac{1}{2}mu^2\right)_{平均}$$

这三种速率就不同的问题有各自的应用。举例来说，在讨论速率分布时，要用到最可几速率；在计算分子运动的平均距离时，要用到平均速率；在计算分子的平均动能时，则要用到根均方速率。对于 Maxwell-Boltzmann 分布来说：

$$u_{mp} = \left(\frac{2RT}{\mathscr{M}}\right)^{1/2} \qquad u_{avg} = \left(\frac{8RT}{\pi\mathscr{M}}\right)^{1/2} \qquad u_{rms} = \left(\frac{3RT}{\mathscr{M}}\right)^{1/2}$$

(c) 利用(a)和(b)的结果，$N = nN_A$ 及 $N_A m = \mathscr{M}$，可推导出理想气体定律

$$PV = \frac{2N}{3}\left(\frac{mu_{rms}^2}{2}\right) = \frac{2nN_A}{3}\left(\frac{3\ mRT}{2\mathscr{M}}\right) = nRT$$

上面得出的结果与理想气体方程是一致的，这对第 4 条假说提出的关于温度的定义给予了确证。

(d) 根据气体分子运动论可推导出分子与单位面积容器器壁的碰撞频率：

$$Z = \frac{N_A P}{(2\pi\mathscr{M}RT)^{1/2}}$$

气体从容器的一个小孔泻流到真空的速率等于分子与容器器壁(此器壁面积等于小孔表面积)

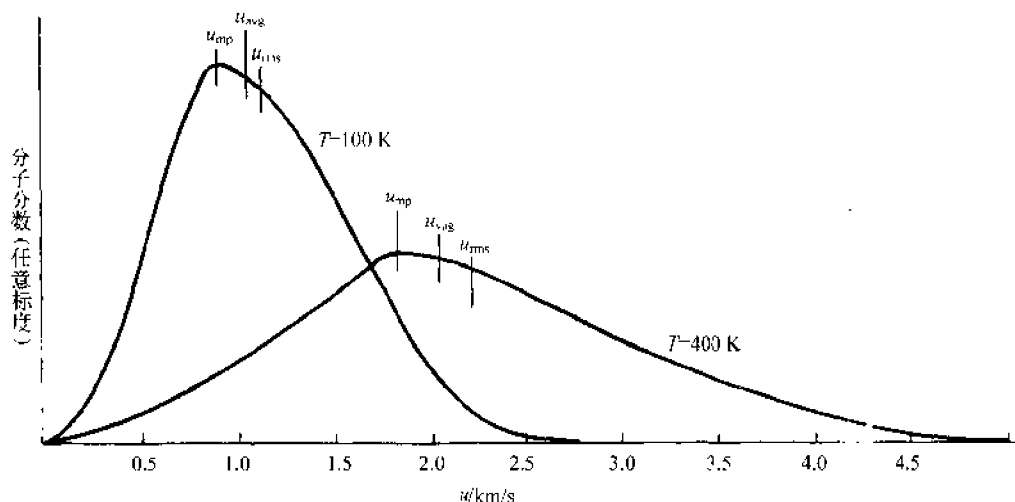


图 6-1　两种不同温度下的速率分布曲线

碰撞时的速率。根据上述方程，在相同温度和压力下，两种气体的泻流速率比为

$$\frac{Z_1}{Z_2}=\left(\frac{\mathscr{M}_2}{\mathscr{M}_1}\right)^{1/2}$$

其中，$\mathscr{M}$ 为摩尔质量。根据理想气体定律，气体密度与摩尔质量成正比，所以上式解释了 Graham泻流定律，即在相同温度和压力下，气体的泻流速率与它们密度的平方根成反比。

(e)平均速率和泻流速率与摩尔质量的平方根成反比的关系也普遍存在于其他传递现象中。比如扩散、热传导以及非湍流等传递过程。但因为要考虑到分子间碰撞(该过程包括气体的一些非理想状态)的细节情况，该理论在这些现象中并不是非常严格，它的值会有所增大。6.60 题是有关扩散的一道重要例题，其过程为一气体单向渗入另一气体达到整个混合气体的浓度平衡。本书将假设两气体的相对扩散速率与它们的摩尔质量的平方根成反比，当然该假设对于泻流过程更为严格。

习 题 解 答

气体的体积和摩尔质量

6.1　已知 S. T. P. 时，560cm³ 某气体重 1.55 g，试求该气体的摩尔质量？

解 ☞　$PV=\left(\frac{w}{\mathscr{M}}\right)RT$

$$\mathscr{M}=\frac{wRT}{PV}=\frac{(1.55\ \text{g})(0.082\ 1\ \text{L}\cdot\text{atm}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(273\ \text{K})}{(1\ \text{atm})(0.560\ \text{L})}=62.\ \ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

· 另一解法

摩尔质量＝(S. T. P. 时 1 L 的气体质量)×(S. T. P. 时每摩尔气体的体积升数)

$$=\left(\frac{1.55\ \text{g}}{0.560\ \text{L}}\right)(22.4\ \text{L/mol})=62.0\ \text{g/mol}$$

若此题各数据均在 S. T. P. 时给出，则用第二种方法较方便。

6.2　已知在 18 ℃、765 torr 时，1.29 L 某气体重 2.71 g，试求该气体的摩尔质量？

解 ☞　为了改变一下解题思路，本题不采用 6.1 题中 $\mathscr{M}$ 的计算公式，而是先将所给数据化为摩尔。

$$PV=nRT\qquad n=\frac{PV}{RT}\qquad P=\frac{765}{760}\text{atm}\qquad T=(18+273)\text{K}=291\ \text{K}$$

$$n=\frac{\left(\frac{765}{760}\text{atm}\right)(1.29\ \text{L})}{(0.082\ 1\ \text{L}\cdot\text{atm}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(291\ \text{K})}=0.054\ 4\text{mol}$$

求出 $\mathscr{M}$＝2.71 g/0.054 4 mol=49.8 g/mol

6.3 已知氧气的摩尔质量是 32，试求 S. T. P. 时，4.0 g 氧气的体积?

解 ☞ S. T. P. 时，4.0 g 氧气的体积=(4.0 g 氧气的摩尔数)×(标准摩尔体积)

$$=\left(\frac{4.0\ \text{g}}{32\ \text{g/mol}}\right)(22.4\ \text{L/mol})=2.8\ \text{L}$$

6.4 试求 90 ℃、735 torr 时，15.0 g 氩气的体积?

解 ☞ $V=\frac{wRT}{\mathcal{M}P}=\frac{(15.0\ \text{g})(0.082\,1\ \text{L}\cdot\text{atm}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(363\ \text{K})}{(39.9\ \text{g/mol})\left(\frac{735}{760}\text{atm}\right)}=11.6\ \text{L}$

· 另一解法

在 S. T. P. 时，15.0 g 该氩气的体积：

$$V_1=\left(\frac{15.0\ \text{g}}{39.9\ \text{g/mol}}\right)(22.4\ \text{L/mol})=8.4\ \text{L}$$

然后将 S. T. P. 下氩气的体积转化为题中给定条件下的体积：

$$V_2=V_1\left(\frac{T_2}{T_1}\right)\left(\frac{P_1}{P_2}\right)=(8.4\ \text{L})\left(\frac{363\ \text{K}}{273\ \text{K}}\right)\left(\frac{760\ \text{torr}}{735\ \text{torr}}\right)=11.6\ \text{L}$$

6.5 已知甲烷的摩尔质量是 16.0，试求该气体在 20 ℃、5.00 atm 下的密度?

解 ☞

$$PV=\left(\frac{w}{\mathcal{M}}\right)RT \qquad P=\left(\frac{w}{V\cdot\mathcal{M}}\right)RT=\left(\frac{d}{\mathcal{M}}\right)RT$$

$$d=\frac{\mathcal{M}P}{RT}=\frac{(16.0\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1})(5.00\ \text{atm})}{(0.082\,1\ \text{L}\cdot\text{atm}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(293\ \text{K})}=3.33\ \text{g/L}$$

· 另一解法

$$\text{密度}=\frac{1\ \text{mol 的质量}}{1\ \text{mol 的体积}}=\frac{16.0\ \text{g}}{(22.4\ \text{L})\left(\frac{1.00\ \text{atm}}{5.00\ \text{atm}}\right)\left(\frac{293\ \text{K}}{273\ \text{K}}\right)}=3.33\ \text{g/L}$$

6.6 已知干燥空气含有 21%氧气、78%氮气和 1%氩气(摩尔比)，试求该干空气的平均摩尔质量? 并计算标准状态下该干空气的密度?

解 ☞ 计算标准状态下 22.4 L 干空气的质量，即 1 mol 干空气(其中含有 0.21 mol 氧气、0.78 mol 氮气和 0.01 mol 氩气)的质量：

$$(0.21\ \text{mol})(32.0\ \text{g/mol})+(0.78\ \text{mol})(28.0\ \text{g/mol})+(0.01\ \text{mol})(39.95\ \text{g/mol})=29\ \text{g}$$

标准状态下，22.4 L 纯气态物质的质量即为它的摩尔质量。所以，29 g/mol 就是该干空气的摩尔质量。干空气的密度：

$$\frac{29\ \text{g}}{22.4\ \text{L}}=1.29\ \text{g/L}$$

6.7 已知某有机化合物的组成：C=55.8%、H=7.03%、O=37.2%。将 1.500 g 该化合物蒸发，其体积在 100 ℃、740 torr 时为 530 cm³。试求该化合物分子式?

解 ☞ 根据气体密度数据，粗略计算该物质摩尔质量为 89.0。根据百分比组成，计算该化合物的经验公式为 C_2H_3O，其单位质量为 43.0。因为 86.0 是 43.0 的整数倍，又与估算结果 89 最为相近，所以其摩尔质量的精确计算为(2)(43.0)=86.0。因此，该分子式含有的原子数为经验式的 2 倍，其分子式一定是 $C_4H_6O_2$。

· 另一解法

可以不求算经验式，直接通过化合物组成来计算 89 g 该化合物中各元素的摩尔数：

$$n(\text{C})=\frac{(0.558)(89\ \text{g})}{12.0\ \text{g/mol}}=4.1 \qquad n(\text{H})=\frac{(0.0703)(89\ \text{g})}{1.01\ \text{g/mol}}=6.2 \qquad n(\text{O})=\frac{(0.372)(89\ \text{g})}{16.0\ \text{g/mol}}=2.$$

以上得出的摩尔数与分子中的原子数相近，各个值与整数的微小偏差是由于摩尔质量测量的近似性导致的。因此可以不通过计算经验式，直接求出该有机物分子式是 $C_4H_6O_2$。

6.8 在实验室中采用水银扩散泵产生高真空。通常是在泵和被抽真空的体系之间放置一冷阱，这样可以使水银蒸气冷凝，同时防止水银扩散回体系。体系中所允许水银的最大压力即为冷阱温度下水银的蒸气压。试计算－120 ℃时，冷阱中单位体积的水银蒸气分子数? 已知该温度下水银的蒸气压为 10^{-16} torr。

解 ☞ 单位体积水银蒸气的摩尔数 $\frac{n}{V}=\frac{P}{RT}=\frac{(10^{-16}/760)\text{atm}}{(0.082\,1\ \text{L}\cdot\text{atm}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(153\ \text{K})}$

$$=1.0\times10^{-20}\text{mol/L}$$

单位体积水银蒸气的分子数$=(1.0\times10^{-20}\text{mol/L})(6.0\times10^{23}$分子/mol$)=6\times10$ 分子/L

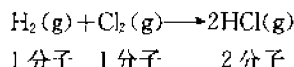
或　6 分子/cm^3

气体反应

在以下 4 个问题中的所有气体数据都是在相同温度和压力下测定的。

6.9 试求多少体积的氢气与 12 L 氯气完全反应可以生成氯化氢？反应能生成多少体积氯化氢？

解 ☞　该反应的平衡方程式：



$$H_2(g)+Cl_2(g)\longrightarrow 2HCl(g)$$

1 分子　1 分子　　2 分子

从方程中可知，1 mol 氢气和 1 mol 氯气恰好反应生成 2 mol 氯化氢。根据 Avogadro 假说，在相同温度和压力下，相同分子数的气体体积相同。因此，由反应方程可知，1 体积氢气和 体积氯气反应生成 2 体积氯化氢（气态）。所以，12 L H_2 和 12 L Cl_2 反应生成 2×12 L=24 L HCl

6.10 试求多少体积的氢气与 6 ft^3 氮气恰好反应生成氨气？反应能生成多少体积氨气？

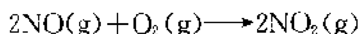
解 ☞　该反应的平衡方程式：



$$N_2(g)+3H_2(g)\longrightarrow 2NH_3(g)$$

因为只有气体参加反应，1 体积氮气和 3 体积氢气反应生成 2 体积氨气，所以 ft^3 氮气需与 3×6=18 ft^3 氢气反应生成 2×6=12 ft^3氨气。

6.11 已知 64 L NO 和 40 L O_2 混合，发生下述反应：



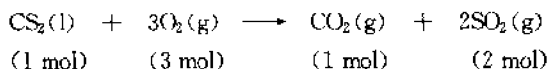
$$2NO(g)+O_2(g)\longrightarrow 2NO_2(g)$$

试计算反应后气体总体积？

解 ☞　由于反应需要氧气的体积数只是 NO 的一半，所以在反应中消耗掉 64)=32 L 的氧气，剩余 40−32=8 L。生成的二氧化氮体积和消耗掉的 NO 体积相同。反应结束 气体体积为 64 L 二氧化氮和 8 L 剩余氧气，总体积为 72 L。

6.12 标准状态下，1 mol 二硫化碳（液态）完全燃烧需要多少氧气？同时可生成多少升二氧化碳和二氧化硫？

解 ☞　该反应的平衡方程式：



$$CS_2(l)\ +\ 3O_2(g)\ \longrightarrow\ CO_2(g)\ +\ 2SO_2(g)$$

(1 mol)　(3 mol)　(1 mol)　(2 mol)

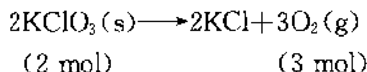
由方程可知，1 mol 二硫化碳与 3 mol 氧气反应生成 1 mol 二氧化碳和 2 mo 二氧化硫。标准状态下，1 mol 任意气体体积为 22.4 L。所以：

S.T.P. 下，3 mol 氧气的体积=3(22.4)=67.2 L

S.T.P. 下，1 mol 二氧化碳的体积=1(22.4)=22.4 L

S.T.P. 下，2 mol 二氧化硫的体积=2(22.4)=44.8 L

6.13 标准状态下，100g 氯酸钾分解可生成多少升氧气？



$$2KClO_3(s)\longrightarrow 2KCl+3O_2(g)$$

(2 mol)　　(3 mol)

· 摩尔法

从方程可知，2 mol 氯酸钾分解放出 3 mol 氧气。同前几章一样，n 用来表示摩尔数。

$$n(KClO_3)=\frac{100\text{ g}}{122.6\text{ g/mol}}=0.816\text{mol}$$

$$n(O_2)=\frac{3}{2}n(KClO_3)=\frac{3}{2}(0.816)=1.224\text{ mol }O_2$$

标准状态下 1.224 mol 氧气的体积=(1.224 mol O_2)(22.4 L/mol)=27. O_2

· 另一解法

由方程可知，2 mol 氯酸钾[2(122.6)=245.2 g]放出 3 mol 氧气[3(22.4)=67.2 L]。因此

S. T. P. 下，245.2 g 氯酸钾生成 67.2 L 氧气

S. T. P. 下，1 g 氯酸钾生成$\frac{67.2}{245.2}$ L 氧气

S. T. P. 下，100 g 氯酸钾生成 $100\left(\frac{67.2}{245.2}\right)$ L＝27.4 L 氧气

注意：在以上各解法中，不必计算生成氧气的质量。

6.14 试求 18 ℃、750 torr 下，100 g 氯酸钾可生成多少克氧气？

解 ☞ 此题和上题基本相同，但 0 ℃、760 torr 下 27.4 L 氧气的体积必须转化为在 18 ℃、750 torr 下的体积：

$$18\ ℃、750\ \text{torr 下的体积}=(27.4\ \text{L})\left[\frac{(273+18)\text{K}}{273\ \text{K}}\right]\left(\frac{760\ \text{torr}}{750\ \text{torr}}\right)=29.6\ \text{L}$$

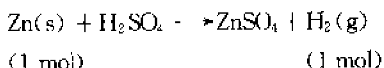
· 另一解法

当不考虑标准状态时，可直接由摩尔数计算体积：

$$V=\frac{nRT}{P}=\frac{(1.224\ \text{mol})(0.082\ 1\ \text{L}\cdot\text{atm}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(291\ \text{K})}{\frac{750}{760}\text{atm}}=29.6\ \text{L}$$

6.15 试求 20 ℃、770 torr 时，硫酸需要溶解多少克锌才能生成 500 cm³ 氢气？

解 ☞ 该反应的平衡方程式：



$$\underset{(1\ \text{mol})}{\text{Zn(s)}}+H_2SO_4\longrightarrow ZnSO_4+\underset{(1\ \text{mol})}{H_2\text{(g)}}$$

先根据理想气体状态方程，计算出氢气的摩尔数：

$$n(H_2)=\frac{PV}{RT}=\frac{\left(\frac{770}{760}\text{atm}\right)(0.500\ \text{L})}{(0.082\ 1\ \text{L}\cdot\text{atm}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(293\ \text{K})}=0.0211\text{mol}\ H_2$$

然后使用换算因数法进行计算，从平衡方程式中得出摩尔比：

$$0.021\ 1\ \text{mol}H_2\times(1\ \text{mol}Zn/1\ \text{mol}H_2)\times(65.4\ \text{g}\ Zn/1\ \text{mol}\ Zn)=1.38\ \text{g}Zn$$

6.16 已知一天然气含有 84%CH_4、10%C_2H_6、3%C_3H_8 和 3%N_2（体积比）。若经过一系列催化反应后，气体中所有碳原子均转化为丁二烯 C_4H_6（转化率 100%）。试求 100 g 该天然气可制得多少丁二烯？

解 ☞ 摩尔质量：$CH_4=16$、$C_2H_6=30$、$C_3H_8=44$、$N_2=28$、$C_4H_6=54$。混合气体中摩尔百分比与该气体的体积百分比相同。

$$\begin{aligned}100\ \text{mol 混合气}&=84\ \text{mol}\ CH_4+10\ \text{mol}\ C_2H_6+3\ \text{mol}\ C_3H_8+3\ \text{mol}\ N_2\\&=84(16\ \text{g}\ CH_4)+10(30\ \text{g}\ C_2H_6)+3(44\ \text{g}\ C_3H_8)+3(28\ \text{g}\ N_2)\\&=1\ 860\ \text{g 天然气}\end{aligned}$$

100 mol 混合气中碳的摩尔数为 84(1)+10(2)+3(3)＝113 mol。因为 4 mol 碳转化为 1 mol (54 g) 丁二烯，所以 113 mol 碳将生成

$$\left(\frac{113}{4}\text{mol}\right)(54\ \text{g/mol})=1\ 530\ \text{g}\ C_4H_6$$

所以 1 860 g 天然气生成 1 530 g C_4H_6

$$100\ \text{g 天然气生成}\frac{100}{1\ 860}(1\ 530\ \text{g})=82\ \text{g}\ C_4H_6$$

6.17 为测定二氧化硫的燃烧情况，将参加反应的混和气体分别置于两个分离的相同容器中，中间有阀门相连。其中一容器中含有 2.125 L 压力为 0.750 atm 的二氧化硫；另一容器含有 1.500 L 压力为 0.500 atm 的氧气，两容器的温度均为 80 ℃。试求(a)混合气中二氧化硫的摩尔分数、总压及各分压都是多少？(b)若混合气体被通入到可促使三氧化硫生成的催化剂中，然后再把混合气重新通入原来的两个相连容器中。试求最终混合气的摩尔分数及总压是多少？假设最终温度为 80 ℃，二氧化硫的转化以氧气消耗完为止。

解 (a) $n(SO_2)=\frac{PV}{RT}=\frac{(0.750\ \text{atm})(2.125\ \text{L})}{(0.082\ 1\ \text{L}\cdot\text{atm}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(353\ \text{K})}=0.055\ 0\ \text{mol}$

$$n(O_2)=\frac{PV}{RT}=\frac{(0.500\ \text{atm})(1.500\ \text{L})}{(0.082\ 1\ \text{L}\cdot\text{atm}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(353\ \text{K})}=0.025\ 9\ \text{mol}$$

将每种组分的摩尔数除以混合气总摩尔数，即为每种组分的摩尔分数(x 表示摩尔分数)

$$x(SO_2)=\frac{n(SO_2)}{n(SO_2)+n(O_2)}=\frac{0.055\ 0\ \text{mol}}{(0.055\ 0+0.025\ 9)\ \text{mol}}=\frac{0.055}{0.080\ 9}=0.680$$

$$x(O_2)=\frac{0.025\ 9}{0.080\ 9}=0.320$$

注意：摩尔分数是无因次的，各摩尔分数的总和为 1。

反应前总压可以通过总体积(2.125 L+1.500 L=3.625 L)和总摩尔数(0.080 9 mol)计算得出：

$$P(总)=\frac{nRT}{V}=\frac{(0.080\ 9\ \text{mol})(0.082\ 1\ \text{L}\cdot\text{atm}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(353\ \text{K})}{(3.625\ \text{L})}=0.647\ \text{atm}$$

将各组分的摩尔分数乘以总压，可得该组分在混合气体中的分压：

$$\frac{P(X)}{P(总)}=\frac{n(X)RT/V}{nRT/V}=\frac{n(X)}{n}=x(X)$$

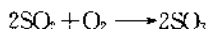
因为 $P(X)=x(X)\times P(总)$

所以　$P(SO_2)=x(SO_2)\times P(总)=(0.680)(0.647\ \text{atm})=0.440\ \text{atm}$

$P(O_2)=x(O_2)\times P(总)=(0.320)(0.647\ \text{atm})=0.207\ \text{atm}$

各分压之和必须等于总压。

(b)反应方程式如下：



$$2SO_2+O_2\longrightarrow 2SO_3$$

在实验条件下，所有物质均为气体。在化学计量转换中，氧气的摩尔数是二氧化硫摩尔数的一半，但是现有的氧气摩尔数 0.025 9 小于 0.055 0 的一半，表明氧气都被消耗掉，而二氧化硫有剩余。计算参加反应气体和生成气体的摩尔数：

$$n(O_2)=0.025\ 9\ \text{mol}$$

$$n(SO_2)_{参与反应的}=2\times n(O_2)=(2)(0.025\ 9\ \text{mol})=0.051\ 8\ \text{mol}$$

产物：

$$n(SO_3)=n(SO_2)_{参与反应的}=0.051\ 8\ \text{mol}$$

剩余的 SO_2 为：(0.055 0−0.051 8) mol=0.003 2 mol。反应完成后：

$$x(SO_3)=\frac{n(SO_3)}{n(SO_3)+n(SO_2)}=\frac{0.051\ 8\ \text{mol}}{(0.051\ 8+0.003\ 2)\ \text{mol}}=\frac{0.051\ 8}{0.055}=0.942$$

$$x(SO_2)=\frac{n(SO_2)}{n(SO_3)+n(SO_2)}=\frac{0.003\ 2\ \text{mol}}{0.055\ 0\ \text{mol}}=0.058$$

$$P(总)=\frac{n(总)RT}{V}=\frac{(0.055\ 0\ \text{mol})(0.082\ 1\ \text{L}\cdot\text{atm}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(353\ \text{K})}{3.625\ \text{L}}=0.440\ \text{atm}$$

注意：最终总压力等于二氧化硫的初始分压，这是因为反应结束后只有二氧化硫和三氧化硫，而每生成 1 mol 三氧化硫需要 1 mol 二氧化硫，所以这两种气体的摩尔总数一定等于二氧化硫的初始摩尔数。最终总压会比初始总压小，这是因为氧气的消耗使气体的总摩尔数降低。

气体分子运动论

6.18 (a)试用 SI 单位推导出以 $\text{L}\cdot\text{atm}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 表示的 R 值？(b)写出以 cal 表示的 R 值？

解 (a) $R=8.314\ 5\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$=(8.314\ 5\text{N}\cdot\text{m}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})\left(\frac{1\ \text{atm}}{1.013\times10^5\text{N}\cdot\text{m}^{-2}}\right)\left(\frac{10^3\ \text{dm}^3}{\text{m}^3}\right)\left(\frac{1\ \text{L}}{\text{dm}^3}\right)$$

$$=0.082\ 1\ \text{L}\cdot\text{atm}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(b)　$R=(8.314\ 5\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})\left(\frac{1\text{cal}}{4.184\text{J}}\right)=1.987\text{cal}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

6.19 计算 0 ℃时氢气的根均方速率？

解 ☞ $u_{rms}=\left(\frac{3RT}{\mathcal{M}}\right)^{1/2}=\left[\frac{3(8.3145\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1})(273\ K)}{(2.016\ g/mol)(1\ kg/1\ 000\ g)}\right]^{1/2}$

$$=1.837(J/kg)^{1/2}=1.84\times10^3\left(\frac{kg\cdot m^2/s^2}{kg}\right)^{1/2}=1.84\times10^3\ m/s$$

或 1.84 km/s。

6.20 计算氢气和二氧化碳通过一针孔的相对泻流速率？

解 ☞ $\frac{r(H_2)}{r(CO_2)}=\sqrt{\frac{\mathcal{M}(CO_2)}{\mathcal{M}(H_2)}}=\sqrt{\frac{44}{2.0}}=4.7$

补充习题

气体体积、摩尔质量和反应

6.21 已知 S.T.P. 时，200 cm^3 某气体的质量为 0.268 g. 试求该气体的摩尔质量？

解 ☞ 30.0

6.22 试求标准状态时，16 g N_2O 的体积？

解 ☞ 8.1 L

6.23 试求 18 ℃、758 torr 下，1.216 g 二氧化硫气体的体积？

解 ☞ 456cm^3

6.24 一实验人员欲测定某液体化合物的摩尔质量，但担心该物质加热会分解。因此他将 0.436 g 物质用注射器注入充有 1.00 L 氩气的烧瓶内（温度为 17 ℃），烧瓶连有开口式 U 型管测压计。当该物质在烧瓶中完全汽化时，水银柱面由 16.7 mm 升到 52.4 mm。计算该物质的摩尔质量。

解 ☞ 44.2 g/mol

6.25 试求 34 ℃、1.047 atm 下，2.65 L 二氧化碳气体的质量？

解 ☞ 4.84 g

6.26 试求 27 ℃、2.00 atm 下 H_2S 的密度？

解 ☞ 2.77 g/L

6.27 已知某气体在 40 ℃、785 mmHg 下密度为 1.286 kg/m^3，试求该气体的摩尔质量？

解 ☞ 32.0

6.28 一未充气气球连有一重 216 kg 的物体。在 −12 ℃、628 mmHg 下，若把该气球充满氢气使其从　山顶升起，此时空气密度为 1.11 g/L。试求需向该气球充多少氢气？

解 ☞ 210 m^3

6.29 可以用理想气体状态方程来计算太阳中心的温度。如果假设太阳中心的气体平均摩尔质量为　)、密度为 $1.4\times10^3\ kg/m^3$、压力为 1.3×10^9 atm，试计算太阳中心的温度？

解 ☞ 2.3×10^7 K

6.30 在生产过程中，一密封电子真空管的体积为 100 cm^3，管内压力保持在 1.2×10^{-5} torr、温度为 27 ℃，试求该电子管中气体的分子数？

解 ☞ 3.9×10^{13}个分子

6.31 氢气作为汽车燃料的重要指标是它的致密性。试比较下列问题中每立方米所含氢原子数？(a)14.0 MPa、300 K 时的氢气；(b)20 K 密度为 70.0 kg/m^3 的液态氢；(c)300 K 密度为 8 200 kg/m^3 的固态化合物 $DyCo_3H_5$（其中所有氢原子都可用来燃烧）。

解 ☞ (a)0.68×10^{28} atom/m^3；(b)4.2×10^{28} atom/m^3；(c)7.2×10^{28} atom/m^3

6.32 一带有阀门的空钢瓶重 125 lb，容积为 1.5 ft^3。在 25 ℃下向气瓶内充人氧气至瓶内压力达到 2000 lbf/in^2。试求：(a) 氧气占气瓶总重的百分之几？提示：可用理想气体状态方程计算，1 atm = 14.7 lbf/in^2。

由于钢瓶的重量使得纯 O_2 并不是最致密的氧气源。其他致密氧气源有过氧化氢和过氧化锂，其产生氧气的反应为

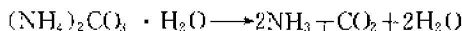


$$2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O+O_2 \qquad 2Li_2O_2 \longrightarrow 2Li_2O+O_2$$

用总重量的百分比(wt%)来表示:(b)H_2O_2 在 H_2O 溶液中的重量比为 65%和(c)纯 Li_2O_2 两者中可以获得的氧的量(忽略容器的重量),并与(a)比较哪个更有效?

解 ☞　(a)12wt%;(b)31wt%;(c)35wt%,(b)与(c)都比(a)更有效。

6.33　将 0.331 g 纯碳酸铵$(NH_4)_2CO_3 \cdot H_2O$置于一真空的热解管中。热解管容积为 30.0 cm^3、耐压额定值为 45.0 atm。加热热解管,使其温度保持在 250 ℃,直至碳酸铵完全分解:



$$(NH_4)_2CO_3 \cdot H_2O \longrightarrow 2NH_3+CO_2+2H_2O$$

试求(a)热解管内是否有液态水存在?(b)该热解管是否会爆炸?已知 250 ℃时水的蒸汽压是 39.2 atm。

解 ☞　(a)无液态水存在,$P(H_2O)=8.30$ atm;(b)不会爆炸,P(总)$=20.7$ atm

6.34　试分析一铁陨石中同位素氩的含量。已知每千克该陨石中,含有 0.200 mm^3的^{36}Ar(S.T.P.)。若一次宇宙活动可形成一个^{36}Ar原子,试求每千克这样的陨石需要经过多少次这样的宇宙活动才能形成?

解 ☞　5.4×10^{15}

6.35　有三种易挥发化合物均含有同一元素。已知三种化合物的气态密度(S.T.P.)分别为 6.75、9.56 和 10.08 kg/m^3,同一元素在三种化合物中的含量分别为 96.0%、33.9%和 96.4%。试求该元素最有可能的原子质量?

解 ☞　72.6。答案也不排除 $72.6/n$,n 为正整数。

6.36　化学吸收剂可用来吸收短期航天飞行中宇航员呼出的二氧化碳。Li_2O 是一种最有效的吸收剂,反应方程如下:



$$Li_2O+CO_2 \longrightarrow Li_2CO_3$$

单位质量吸收剂所吸收的 CO_2 的容量被定义为吸收容量。试求每千克纯 Li_2O 所能吸收的 CO_2 的体积升数?

解 ☞　752 L/kg

6.37　将甲烷和乙烷的混合气体通入一容器(压力 P,温度 T),该混合气产生 2.33 atm 压力。通入过量氧气与混合气体完全燃烧生成二氧化碳和水,除去水和剩余氧气后将二氧化碳重新通入原来的容器,此时气体压力为 3.02 atm (压力 P,温度 T 均不变)。试计算原混合气体中各气体的摩尔分数?

解 ☞　$x(CH_4)=0.704$,$x(C_2H_6)=0.296$

6.38　在 S.T.P. 下,某 500 cm^3 气体的质量为 0.581 g。该气体组成为 C=92.24%、H=7.76%,试推导其分子式?

解 ☞　C_2H_2

6.39　某碳氢化合物的组成如下:C=82.66%、H=17.34%。在 30 ℃、75 torr 下其蒸气密度为 0.230 8 g/L。试计算该化合物的摩尔质量和分子式?

解 ☞　58.2,C_4H_{10}

6.40　试求 25 ℃、740 torr 下,在水表面测得的体积为 10.5 L 的氧气的克数?水的蒸气压(25 ℃)为 24 torr。

解 ☞　12.9 g

6.41　某敞口空烧瓶重 24.173 g,向其中通入一有机液体的蒸气并在 100 ℃和大气压下密封该烧瓶,在室温下称重密封的烧瓶为 25.002 g。打开烧瓶,在室温下加入水填满,再次称重为 1[illegible] g,此时大气压力是 725 mmHg。以上所有重量都是在室温 25 ℃下测定的。试求该有机蒸气的摩尔质量?(提示:需考虑到密封烧瓶时空气的浮力,选定 25 ℃、1 atm 时,空气密度为 1.18 g/L。)

解 ☞　213 g/mol

6.42　某学生试图设计一铅质气球。他假定该气球半径为 r,每平方厘米表皮重量为 [illegible] g。在环境温度为 25 ℃、压力为 711 torr 下,向气球内充入氦气。此时空气密度为 1.10 g/L。气球表面积为 $4\pi r^2$,体积为 $4\pi r^3/3$。试计算要使气球顺利升空,气球半径应为多大?该气球有多重?

解 ☞　$r=158$ m;重量$=1.82\times10^7$ kg,包括气球表皮和氦气。

6.43 在 18 ℃和大气压下，将 50 cm^3 的 H_2 和 O_2 混合气体置于气体量管中，然后将火花通入该混合气体样品中，使两气体完全反应生成水。大气压下，反应后所剩的纯气体体积为 10 cm^3。试求(a)若反应后剩余氢气；(b)若反应后剩余氧气，原混合气中氢气的摩尔分数？

解 ☞　(a)0.73；(b)0.53

6.44 已知边长为 4.0 m 的立方体房间的相对湿度为 50%，温度为 27 ℃。试求室内所含水蒸气量？27 ℃时水的蒸气压为 26.7 torr，相对湿度是指水的分压所占水蒸气压的百分比。

解 ☞　0.82 kg

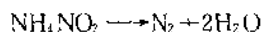
6.45 烘干机中有一些湿衣服含水 0.983 kg。假设在 48 ℃、738 torr 下从烘干机中排出的空气含有水蒸气且达到饱和状态，试计算在 24 ℃、738 torr 时，需多少干燥空气来烘干衣服？48 ℃时水的蒸气压为 83.7 torr。

解 ☞　1.070×10^4 L

4.46 将 C_2H_6 在空气中燃烧，反应为 $2C_2H_6+7O_2\longrightarrow4CO_2+6H_2O$。试计算：(a)燃烧 1 mol C_2H_6 可生成多少摩尔 CO_2 和 H_2O？(b)燃烧 1 L C_2H_6 需多少升 O_2？(c)燃烧 25 L C_2H_6 可生成多少升 CO_2？(d)S. T. P. 条件下，燃烧 1 mol C_2H_6 可生成多少升 CO_2？(e)S. T. P. 条件下，燃烧 25 L C_2H_6 可生成多少摩尔 CO_2？(f)S. T. P. 条件下，燃烧 25 L C_2H_6 可生成多少克 CO_2？

解 ☞　(a)2 mol CO_2，3 mol H_2O；(b)3.5 L；(c)50 L；(d)44.8 L；(e)2.23 mol；(f)98.2 g

6.47 纯氮气可通过液态亚硝酸铵 NH_4NO_2 的分解来制取。



$$NH_4NO_2\longrightarrow N_2+2H_2O$$

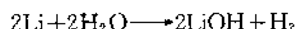
如果 42 ℃、778 torr 总压下，在水面上收集到 56.0 mL N_2，试求参加反应的 NH_4NO_2 质量？已知 42 ℃时水的蒸气压为 61 torr。

解 ☞　0.131g

6.48 锂可与氢气反应生成氢化物 LiH。有时该产物可能含有未反应的锂金属，可以通过测定产物与水反应释放出的氢气的量来检测该产物的纯度。



$$LiH+H_2O\longrightarrow LiOH+H_2$$



$$2Li+2H_2O\longrightarrow2LiOH+H_2$$

22 ℃、总压为 731 torr 时，在水面上测得 0.205 g 含杂质的 LiH 可生成 561 mL 气体。试计算该产物中锂金属的重量百分比？已知 22 ℃时水的蒸气压为 20 torr。

解 ☞　37%

6.49 某混合物含有 5.00 g 水、5.00 g 甲醇(CH_3OH)和 5 g 乙醇(C_2H_5OH)。将该混合物通入一密闭容器(已被抽空)并持续加热，直至容器内所有液体均汽化。若总压为 2.57 atm，则乙醇的分压是多少？

解 ☞　0.514 atm

6.50 将 50 g 铝放入 10% 的过量浓硫酸中，反应如下：



$$2Al+3H_2SO_4\longrightarrow Al_2(SO_4)_3+3H_2$$

(a)反应需消耗多少体积 96.5%(重量比)的浓硫酸？该浓硫酸的密度是 1.80 g/cm^3。(b)在 20 ℃、785 torr 下可收集到多少升的氢气？20 ℃时水的蒸气压为 17.5 torr。

解 ☞　(a)173 cm^3；(b)66.2 L

6.51 将 0.750 g 固态苯甲酸 $C_7H_6O_2$ 置于一容积为 0.500 L 的加压反应器中，容器内充有温度为 25 ℃、压力为 10.0 atm 的氧气。苯甲酸和氧气完全反应生成水和二氧化碳，其中苯甲酸完全用尽。试计算 25 ℃时，反应后气体混合物中二氧化碳和水蒸气的摩尔分数各是多少？25 ℃时水的蒸气压为 23.8 torr。忽略非气态物质所占体积及二氧化碳在水中的溶解（因为在气相中水的分压不能超过水的饱和蒸气压，因此大部分水冷凝为液态）。

解 ☞　$x(CO_2)=0.213$，$x(H_2O)=0.003\,2$

6.52 在两个相连容器中分别充有气体，通过打开容器间的活塞可使气体相互接触。其中一容器容积为 0.250 L，压力和温度分别为 800 torr 和 220 K，内充有 NO；另一容器容积为 0.100 L，压力和温度分别为 600 torr 和 220 K，内充有 O_2。将活塞打开，两气体反应生成固态 N_2O_4。N_2O_4 的形成使限量反应物完全耗尽。试求(a)在 220 K 时，反应完全后剩余何种气体，其压力为多少(忽略 N_2O_4 的蒸气

压)?(b)生成了多少克 N_2O_4?

解 ☞　(a) NO, 229 torr; (b) 0.402 g N_2O_4

6.53　工业中通过如下系列反应以天然气为原料生产氨气:



$$CH_4 + H_2O \longrightarrow CO + 3H_2 \quad (1)$$



$$2CH_4 + O_2 \longrightarrow 2CO + 4H_2 \quad (2)$$



$$CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2 \quad (3)$$



$$N_2 + 3H_2 \longrightarrow 2NH_3 \quad (4)$$

假定(i)只发生上述化学反应,以及对二氧化碳的化学吸收,(ii)天然气只含有甲烷,(iii)空气含有 0.80 摩尔分数的氮气和 0.20 摩尔分数的氧气,(iv)甲烷在过程(1)和(2)中的转化率是利用调节通人反应(2)中的氧气量来控制的,即通入适量的空气使氮气和氢气的摩尔比刚好保持在 1∶3;同时还考虑反应的总效率,即 S. T. P. 时 1 200 m^3 的天然气要生成 1.00t 氨气。试求:(a)根据以上假定,若天然气的转化率为 100%,则每摩尔天然气可生成多少摩尔氨气?(b)在(a)中得出的实际产量是最大产量的百分之几?

解 ☞　(a) 2.29 mol NH_3/mol CH_4; (b) 48%

气体分子运动论

6.54　计算以下比率?(a) u_{rms} 比 u_{mp},(b) u_{avg} 比 u_{mp}

解 ☞　(a) 1.22; (b) 1.13

6.55　温度为多少的氮气分子与 300 K 时的氢原子具有相同的平均通率?

解 ☞　2100K

6.56　若 CO 分子在某温度下的最可几速率是其在 0 ℃时的 2 倍,试求该温度?

解 ☞　819 ℃

6.57　试推导理想气体定律可以写成 $P=\frac{2}{3}\epsilon$ 形式,其中 ϵ 为单位体积的动能。

6.58　在 300 K 下,试计算 UF_6 和 He 的平均分子动能的比率。

解 ☞　1.000

6.59　试求 400 K 时 1 mol CO_2 的动能?(a)以千焦为单位,(b)以千卡为单位。

解 ☞　(a) 4.99 kJ; (b) 1.192 kcal

6.60　美国田纳西州的橡树岭原子能基地利用分级扩散法实现铀的两种同位素分离　为了达到完全分离效果,一给定体积的 UF_6 必须扩散约两百万次。在 $^{238}UF_6$ 和 $^{235}UF_6$ 分子中铀的原子质量分别为 238 和 235。应用 Graham 定律,计算两种分子的相对扩散速率?

解 ☞　含 ^{235}U 的 UF_6 扩散速率快 1.004 倍

6.61　在一含有纯氧的容器中,当氧气从一个小孔漏向真空时,容器压力在 47 min 内从 2 000 torr 降至 1 500 torr。把另一种气体充入同样的容器中,压力在 74 min 内从 2 000 torr 降至 1 500 torr。试求第二种气体的摩尔质量?

解 ☞　79

6.62　某大汽缸内充有 2 000 lbf/in^2 的氮气,通过一小孔氮气以 3.4 mmol/h 向一被抽空的空间泄漏。若 CO 在同一压力下充入同一汽缸中,那么 10 mmolCO 通过这个小孔需多少时间?

解 ☞　7.8 h

6.63　计算室温(25 ℃)下,氮分子的平均速率?提示:R 和摩尔质量均使用 SI 单位, 的单位为 m/s。

解 ☞　475 m/s

6.64　试计算空气中氮分子与氧分子的平均速率之比?(空气中大约含有 20%氧气、80%氮气,均为摩尔比。)

解 ☞　氮分子的速率是氧分子的 1.07 倍(氮气比氧气快 7%)

6.65　众所周知,混合气中各气体的分压与其摩尔分数成正比例。然而对于容器内的空气来说,由于平均氮

分子撞击器壁的速度更大、更频繁(与平均氧分子相比).这说明氮气的分压应大于总压的 80%。试解释以上的矛盾?

解 ☞　虽然氧气撞击器壁的频率相对于氮气要低 1/1.07，但它的动量(mu)却比氮分子的动量大 1.07 倍 (参考 6.64 题)，而碰撞力的大小由动量决定。

第7章　热化学

热

热是能量的一种形式。自然界中其他形式的能量，如机械能、化学能和电能等都趋向于转化为热能。当任何其他形式的能量被转化为热能或相反的过程发生时，热能等于被转化的能量。

在保持其他条件不变的情况下，物质只有吸收热量才能升高温度。当它们重新冷却至原来的温度时，又将释放出等量的能量。正如液体的蒸发、固体的熔化或升华时需要吸收热量；而在气体的冷凝或液体的凝固过程中，会被释放出等量热能。

表6－1列出了最常用的热能单位。焦耳是国际单位制选定单位，它也是力学和电学中的物理量，由此体现出各种能量形式的相互转化。化学家长期以来一直使用卡和千卡作为热量的单位，但现在他们更为普遍地使用焦耳和千焦。工程人员则习惯于使用 Btu（英国热量单位）。

热容

物体的热容是指物体温度升高 1 K 所需要的热量。热容本身又是温度的函数，随温度的变化而变化。对于纯物质，常用的是摩尔热容（每摩尔物质的热容）和比热容（单位质量物质的热容，有时被简称为比热）

水的平均比热容是

$$1.00\ \mathrm{cal/g \cdot K} = 4.184\ \mathrm{kJ/kg \cdot K}$$

水在冰点和沸点的比热与此平均比热的相对偏差都小于1%。

量热法

在不发生化学变化和相变化条件下，为了改变一个物体温度需要吸收或释放热量，该热量值等于其热容（平均值）乘以温度变化。

热量（吸收或放出）＝热容×温度变化

量热法是一种测定热量的方法，它是通过测定已知热容的物体在加热或冷却过程中的温度变化来计算该物体吸收或放出多少热量。

能量与焓

当系统吸收热量时，其中一部分被用来作功，如举起重物，向外膨胀或使电池运行作电功；另一部分作为分子或原子自身运动的能量而储存在系统内部，如与化学反应中分子重排相关的能量及原子和分子间相互作用的能量。这些储存起来的能量被称为内能 E 。内能包括系统中分子的平动能、转动能、振动能、电子运动能和原子核能以及系统内部分子间的势能等。

如果有一系统处于某种状态，具有内能为 E_1，从环境中吸收一定热量 q，并对环境做功 W，达到终止状态的内能为 E_2。根据热力学第一定律，这个系统应该遵守如下关系：

$$E_2 = E_1 + (q + W)$$

$$\Delta E = E_2 - E_1 = q + W$$

上式中 q 和 W 的正、负号表示以热和功的形式传递能量的方向。系统吸热，热量 q 为正值；反之为负值。系统对环境做功消耗能量，功 W 为负值；环境对系统做功，功 W 为正值。通常把系统反抗外压对环境所做的功称为体积功，此外所有功均称为非体积功（如电功、表面功等）。恒压条件下，W（体积功）$= -P(V_2 - V_1) = -P\Delta V$。

在不作任何功的情况下，系统所吸收的热量等于其内能的增加 ΔE。这种情况一般是指发生在密闭反应器中的普通化学反应(恒容)，它的非体积功等于零且不向外膨胀。此情况下系统与环境所交换的能量称为恒容热 q(恒容)，

$$q(\text{恒容}) = \Delta E$$

由于化学反应通常都是在大气压下敞口容器中进行的(恒压)，许多化学反应过程会发生体积的膨胀或收缩，所以反应系统会向环境做功或环境对系统做功。在这种情况下，根据能量守恒原理系统所吸收的热量不能全部用来升高温度，一部分热量需要为作功提供能量来源。为了描述恒容情况下系统与环境所交换的热量，引入一个新的函数焓 H，并定义 $H=E+PV$。所以，$\Delta H=\Delta E+\Delta(PV)$，在恒压且只做体积功条件下必有

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V = q(\text{恒压}) - P\Delta V + P\Delta V = q(\text{恒压})$$

上式表示，系统在恒压且只做体积功条件下变化时吸收的热量全部用以使系统的焓增加

本书中的大部分热化学问题都将涉及到 ΔH。虽然我们不能测定系统 E 或 H 的绝对值，但上面的方程为测量这些函数变化值提供了实验依据。

不同过程中的焓变

物质温度的变化

如果热容为 C 的物质被加热或冷却，使其温度变化 ΔT，那么可以得到：

$$q = C\Delta T$$

该公式近似认为 C 与温度无关。下标经常被用于标注热容是在恒压(C_p)或恒容(C_V)下测得的。例如在恒压下：

$$\Delta H = C_p\Delta T$$

C 和 H 均是具有广延性质的量，即它们的数量与状态变化过程所涉及的物质的量成正比。在此用小写符号表示物质取的单位质量，用 c、c_p 和 c_V 表示比热容，那么对于质量为 w 的样品

$$C = cw$$

本书习题中省略下标的 C 均指 C_p。

物质的相变

一定数量的固态物质，在熔点时，从固态全部变为液态时所需要的热量称为该物质的熔化潜热(简称为熔化热)q(熔化)。例如，冰在 0 ℃时的熔化过程可被表示为：



$$H_2O(s) \longrightarrow H_2O(l) \qquad 0\ ℃, 1\ \text{atm}$$

这里的(s)和(l)分别用来表示固态和液态。

$$\Delta H = q(\text{熔化}) = (80\ \text{cal/g})(18.0\ \text{g/mol}) = 1.44\ \text{kcal/mol} = 6.02\ \text{kJ/mol}$$

同样，液态物质蒸发过程的 ΔH 等于发生在恒温恒压下的蒸发潜热。水在 100 ℃、1 atm 下的蒸发潜热是 540 cal/g，或者 9.72 kcal/mol=40.7 kJ/mol。升华过程的 ΔH 等于物质从固态转变为气态的潜热。

化学反应

化学方程式的 ΔH 是指各反应物所消耗的摩尔数恰等于它们在平衡方程中的系数时的焓变。



$$C(\text{石墨}) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \quad \Delta H = -393.51\ \text{kJ}$$



$$H_2(g) + I_2(s) \longrightarrow 2HI(g) \quad \Delta H = +52.72\ \text{kJ}$$

上面的反应指出，当石墨和氧气反应放出 1 mol CO_2 时，会释放 393.51 kJ 能量。当 H_2 和 I_2 反应形成 2 mol HI 时，会吸收 52.72 kJ 的能量。

某物质的标准摩尔生成焓 $\Delta H_f^\ominus$ 是指一定温度时，在标准压力(1 bar)下，由指定状态的单质形成 1 mol 该物质的反应焓变。这里所说的指定状态一般就是在常温常压下的稳定状态。

例如在 25 ℃、1 bar 压力下，H_2、O_2、Cl_2 或 N_2 的稳定状态是气态，因此气态就是这些物质的指定状态；溴或汞的稳定状态是液态；铁、钠、碘的稳定状态是固态；碳的稳定状态是 C(石墨)，它比 C(金刚石)要稳定很多。但个别情况下，按习惯作为参考的单质并不是最稳定的，例如按习惯单质磷所指定的状态是 P(白磷)，但 P(白磷)不如 P(红磷)稳定。实际上在标准摩尔生成焓的定义中隐含着"处于标准状态下各指定状态的单质的标准摩尔生成焓都为零"的含义。

对于水溶液中离子的标准摩尔生成焓，是以无限稀释 H^+ 的标准摩尔生成焓规定为零，得出其他离子在无限稀溶液中的标准摩尔生成焓的值。

由前面给出的两个化学反应的 ΔH 可知，CO_2(g)的标准摩尔生成焓是 −393.51 kJ/mol，HI(g)的标准摩尔生成焓是 +26.36 kJ/mol，而不是 +52.72 kJ(它是指生成 2 molHI 的焓变)。$\Delta H_f^\ominus$ 中的上角标$^\ominus$指该值是在标准的压力状态即 1 bar 下测得的；对于溶液中的反应，该上标是指溶质处于标准状态，即标准压力下，溶质的物质的量浓度为 1 mol/L。

表 7-1 列出了一些物质 25 ℃时的 $\Delta H_f^\ominus$ 值。其中没有列出 H_2(g)、I_2(g)和 C(石墨)等指定状态的单质的 $\Delta H_f^\ominus$ 值。因为与 H^+(aq)一样，它们的 $\Delta H_f^\ominus$ 值被定义为 0。

将标准状态改为 1 bar 之前的几十年里一直是用 1 atm 作标准态，因此表 7-1 中大部分数据都是以 1 atm 为标准得出的。但幸运的是，压力对 ΔH 的影响较小，加之 1 bar 与 1 atm 在数值上也非常接近。所以，在本章之前一直忽略了两种标准态的差异。

表 7-1　标准生成焓(25 ℃)

物　质	$\Delta H_f^\ominus$/kcal·mol^{-1}	$\Delta H_f^\ominus$/kJ·mol^{-1}	物　质	$\Delta H_f^\ominus$/kcal·mol^{-1}	$\Delta H_f^\ominus$/kJ·mol^{-1}
Al_2O_3(s)	−400.50	−1675.7	HNO_3(l)	−41.61	−174.10
B_2O_3(s)	−304.20	−1272.8	H_2O(g)	−57.80	−241.81
Br(g)	+26.73	+111.84	H_2O(l)	−68.32	−285.83
C(金刚石)	+0.45	+1.88	H_2O_2(l)	−44.88	−187.8
CF_4(g)	−220.9	−924.7	H_2S(g)	−4.93	−20.6
CH_3OH(g)	−47.96	−200.7	H_2S(aq,未离解的)	−9.5	−39.7
C_9H_{20}(l)	−65.85	−275.5	I_2(g)	+14.92	+62.4
$(CH_3)_2N_2H_2$(l)	+13.3	+55.6	KCl(s)	−104.42	−436.9
$C(NO_2)_4$(l)	+8.8	+36.8	$KClO_3$(s)	−95.06	−397.7
CO(g)	−26.42	−110.53	$KClO_4$(s)	−103.6	−433.5
CO_2(g)	−94.05	−393.51	$LiAlH_4$(s)	−24.21	−101.3
CaC_2(s)	−14.2	−59.4	$LiBH_4$(s)	−44.6	−186.6
CaO(s)	−151.6	−634.5	Li_2O(s)	−143.1	−598.7
$Ca(OH)_2$(s)	−235.80	−986.6	N_2H_4(l)	+12.10	+50.63
$CaCO_3$(s)	−288.5	−1206.9	NO(g)	+21.45	+89.75
ClF_3(g)	−45.3	−190	NO_2(g)	+8.60	+35.98
Cl^-(aq)	−39.95	−167.16	N_2O_4(g)	+2.19	+9.16
Cu^{2+}(aq)	+15.49	+64.8	N_2O_4(l)	−4.66	−19.50
$CuSO_4$(s)	−184.36	−771.36	O_3(g)	+34.1	+142.7
Fe^{2+}(aq)	−21.3	−89.1	OH^-(aq)	−54.97	−229.99
Fe_2O_3(s)	−197.0	−824.2	PCl_3(l)	−76.4	−319.7
FeS(s)	−23.9	−100.0	PCl_3(g)	−68.6	−287.0
H^+(aq)	0.0	0.0	PCl_5(g)	−89.6	−374.9
HBr(g)	−8.70	−36.38	$POCl_3$(g)	−133.48	−558.48
HCl(g)	−22.06	−92.31	SO_2(g)	−70.94	−296.81
HF(g)	−64.8	−271.1	SO_3(g)	−94.58	−395.72
HI(g)	+6.30	+26.36	Zn^{2+}(aq)	−36.78	−153.89

热化学定律

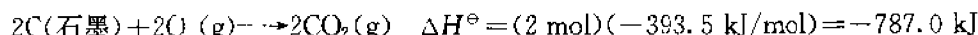
内能和焓是仅由系统状态(如系统的压力和温度等)决定的物理量。例如第 6 章中的理想气体的动能 E 就只是温度的函数。当系统从始态变为终态时,ΔE 和 ΔH 仅决定于系统的始态和终态,而与变化的具体途径无关。由这种与途径的无关性可引出两条重要的热化学定律。

1. 正、逆过程的 ΔE 或 ΔH 值大小相等,符号相反。

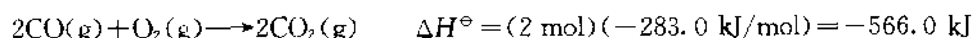
例 1　实验发现在 1 atm、273 K 恒定条件下,使 1 mol 冰完全融化需要吸收 1 440 cal 热量,即融化 1 mol 冰的 ΔH 为 1 440 cal/mol。因此凝固这些水的 ΔH 就是 $-1\,440$ cal/mol;为了达到冷却的效果,水一定要向外界环境释放这些能量。

2. 如果一个过程是由两个或更多个步骤完成的,那么整个过程的 ΔH 等于每一步焓变之和。这一定律被称为 Hess 定律。

例 2　当 C 燃烧变为 CO 时,因为不可能刚好使反应停留在生成 CO 这一步,所以释放出的热量不可能被准确测出。然而我们可以准确测出 C 燃烧成 CO_2 时所释放的热量(393.5 kJ/mol),也可以测出 CO 燃烧成 CO_2 时释放的热量(283.0 kJ/mol)。因此 C 燃烧变为 CO 的焓变可通过将两个热化学方程进行代数组合而得出。依据 Hess 定律,如果两个化学方程式相加或相减,它们相应的焓变也要相加或相减。因此



$$2C(石墨)+2O_2(g)\longrightarrow 2CO_2(g)\quad \Delta H^\ominus=(2\ \text{mol})(-393.5\ \text{kJ/mol})=-787.0\ \text{kJ}$$



$$2CO(g)+O_2(g)\longrightarrow 2CO_2(g)\quad \Delta H^\ominus=(2\ \text{mol})(-283.0\ \text{kJ/mol})=-566.0\ \text{kJ}$$

第一个方程式减去第二个方程式(包括化学式和焓变),再把 $-2CO$ 移到右边,从而可以得到:



$$2C(石墨)+O_2(g)\longrightarrow 2CO(g)\qquad \Delta H^\ominus=-221.0\ \text{kJ}$$

因此 CO(g)的标准生成焓为:

$$\frac{-221.0\ \text{kJ}}{2\ \text{mol CO}}=-110.5\ \text{kJ/mol}$$

例 3　物质的升华热等于相同温度下该物质的溶解热和蒸发热的总和。

例 4　由 Hess 定律可知:

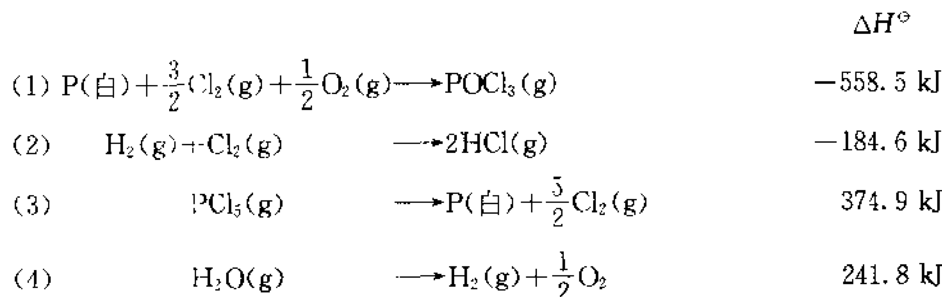
任何反应的焓变等于所有产物的生成焓之和减去所有反应物的生成焓之和,其中每种物质的 ΔH_f 都要乘以平衡反应式中该物质的计量系数。

因此,对于反应



$$PCl_5(g)+H_2O(g)\longrightarrow POCl_3(g)+2HCl(g)$$

有:



			$\Delta H^\ominus$
(1)	$P(白)+\frac{3}{2}Cl_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)$	$\longrightarrow POCl_3(g)$	-558.5 kJ
(2)	$H_2(g)+Cl_2(g)$	$\longrightarrow 2HCl(g)$	-184.6 kJ
(3)	$PCl_5(g)$	$\longrightarrow P(白)+\frac{5}{2}Cl_2(g)$	374.9 kJ
(4)	$H_2O(g)$	$\longrightarrow H_2(g)+\frac{1}{2}O_2$	241.8 kJ



和并公式,得 $PCl_5(g)+H_2O(g)\longrightarrow POCl_3(g)+2HCl(g)$　　-126.4 kJ

(1)中列出的 $\Delta H^\ominus$ 就是 $POCl_3$ 的 $\Delta H_f^\ominus$,(2)中的 $\Delta H^\ominus$ 是 HCl 的 $\Delta H_f^\ominus$ 的 2 倍,(3)和(4)中的 $\Delta H^\ominus$ 是 PCl_5 和 H_2O 的 $\Delta H_f^\ominus$ 的相反数。所有的 $\Delta H_f^\ominus$ 值都来自表 7-1。在方程式中某些化合物的计量系数是分数,这在热化学中是常见的。

这个例子说明利用表 7-1 中有限的生成焓数据足以计算许多化学反应的焓变。

热化学计算的范围

严格地说,例 4 的方法仅在被讨论的物质处于标准状态时适用(其他条件下的计算超过了

本书的讨论范围，可参阅物理化学教材）。因为 ΔH 对反应条件的变化不是十分敏感（除非变化很大），所以 $\Delta H^{\ominus}$ 的计算非常有用，在大多数情况下它能够帮助我们对反应过程的能量变化作出定性估价。如例 4 告诉我们在潮湿的空气里打开装有 PCl_5 的容器会有剧烈的反应。计算 $\Delta H^{\ominus}$ 的重要性还体现在它是计算非标准条件下 ΔH 的第一步；也是计算 $\Delta G^{\ominus}$（见第 16 章）的第一步，而 $\Delta G^{\ominus}$ 是确定反应的自发性及反应的平衡状态的重要热力学函数。

习 题 解 答

热容和热量测定

7.1 (a)将 100 g 铜(c=0.389J/g · K)从 10 ℃加热到 100 ℃，试求需要吸收多少焦耳热量？(b)若用与(a)等值的热量加热初始温度为 10 ℃的 100 g 铝(c=0.903J/g · K)，试比较被加热后的铜和铝哪一个温度更高？

解 ☞ (a)$\Delta H = C\Delta T = (0.389\text{J/g·K})(100\text{ g})[(100-10)\text{K}] = 3\ 500\text{J}$

(b) 因为铜的比热容小于铝的比热容，因此铜每升高 1 K 比相同质量的铝升高 1 K 所需热量小，所以加热后的铜温度较高。

7.2 已知 1 kg 无烟煤燃烧可释放出 30 500 kJ 热量，试问在 1 atm 下若将 4.0 kg 水从室温(20 ℃)加热至沸点需要多少无烟煤？假设无热量损失。

解 ☞ $\Delta H(\text{加热水}) = C\Delta T = (4.184\text{ kJ/kg·K})(4.0\text{ kg})[(100-20)\text{K}] = 1\ 339\text{ kJ}$

$$\text{所需煤的质量} = \frac{1\ 339\text{ kJ}}{30\ 500\text{ kJ/kg}} = 0.044\text{ kg} = 44\text{ g}$$

7.3 某钢制蒸气锅重 900 kg，钢内有 400 kg 水。假设 70%的热量可以传递给蒸气锅和水，若加热蒸气锅和水使其整体温度从 10 ℃升到 100 ℃，需要多少热量？钢的比热为 0.11 kcal/kg · K 。

解 ☞ $\Delta H(\text{加热}) = C(\text{总})\Delta T = [C(\text{锅}) + C(\text{水})]\Delta T$

$$= [(0.11)(900)\text{kcal/K} + (1.00)(400)\text{kcal/K}](90\text{ K}) = 44\ 900\text{ kcal}$$

$$\text{需要热量} = \frac{44\ 900\text{ kcal}}{0.70} = 64\ 000\text{ kcal}$$

7.4 已知 3 g 碳在质量为 1 500 g 的铜制量热计中燃烧生成 CO_2。量热计中装有质量为 2 000 g的水，起始温度为 20.0 ℃，终态温度为 31.3 ℃。试计算每克碳燃烧所放出的热量？铜的比热为 0.389J/g · K 。

解 ☞ $q(\text{量热计}) = C(\text{总})\Delta T = [C(Cu) + C(H_2O)]\Delta T$

$$= [(0.389\text{J/g·K})(1500\text{ g}) + (4.184\text{J/g·K})(2000\text{ g})][(31.3-20.0)\text{K}]$$
$$= 1.012\times10^5\text{ J}$$

$$\text{碳的热值} = \frac{1.012\times10^5\text{ J}}{3.00\text{ g}} = 3.37\times10^4\text{ J/g}$$

7.5 将 1.250 g 安息香酸 $C_7H_6O_2$ 置于一燃烧弹内。该燃烧弹中充有过量的高压氧气，将其密封并浸没在盛水的桶中（整套装置起到量热计的作用）。整个设备（包括燃烧弹、桶、温度计和水）的热容为 10 134J/K 。向样品中通入电火花，使安息香酸发生氧化反应。样品完全燃烧后，浸在水中的温度计表明水的温度比反应前高 3.256 K 。试求每摩尔安息香酸在这种燃烧弹型量热计中燃烧可产生多少 ΔE？假设忽略电火花塞的热容，该反应为恒容反应。

解 ☞ $q(\text{酸}) = -q(\text{量热计}) = -(10\ 134\text{J/K})(3.256\text{ K}) = -33.00\text{ kJ}$

$$\Delta E(\text{燃烧}) = \frac{q(\text{酸})}{\text{酸的摩尔数}} = \frac{-33.00\text{ kJ}}{(1.250\text{ g})(122.1\text{ g/mol})} = -3\ 223\text{ kJ/mol}$$

7.6 将 25.0 g 合金加热到 100.0 ℃，然后放入盛有 90 g、25.32 ℃水的烧杯中，水温最终上升到 27.18 ℃。忽略反应中的热损失和烧杯自身的热容，试求合金的比热？

解☞　合金释放的热＝水吸收的热

$(25.0\ g)(c)[(100.0-27.2)K]=(90\ g)(4.184J/g\cdot K)[(27.18-25.32)K]$

得出　$c=0.385J/g\cdot K$

7.7　将150 g、0 ℃的冰与300 g、50 ℃的水混合，试求末态温度？

解☞　1. 考虑冰熔解和熔解后的水达到末态温度所吸收的热：

ΔH(熔解)$=(80cal/g)(150\ g)=1.20\times10^4\ cal$

ΔH(加热150 g、0 ℃的水至末态温度)$=C\Delta T$

$$=(1.00cal/g\cdot K)(150\ g)[(t-0)K]$$

2. 考虑50 ℃热水的焓变

$$\Delta H=C\Delta T=(1.00cal/g\cdot K)(300\ g)[(t-50)K]$$

在这里假设当$t<50$时，热水会有热损失。

3. 因为我们假设热无法泄漏或散失出总系统，所以ΔH的总和为0。

$$1.20\times10^4+150t+300(t-50)=0$$

得出$t=6.7$ ℃

注意：如果已知冰不是150 g而是200 g，通过上述计算可得出$t=-2$ ℃。该答案不合理，因为最终温度不能超出两物质的起始温度范围，即末态温度不能低于冷物体的温度，也不能高于热物体的温度。所得结果表明该系统没有足够的热水溶解冰，最终温度必然是0 ℃。通过计算可知系统中还有12.5 g冰没融化。

7.8　将20 g、100 ℃的水蒸气凝结并冷却到20 ℃时，试问可释放出多少热量？

解☞　100 ℃的水蒸气的热量为

$$(40.7\ kJ/mol)\left(\frac{1\ mol}{18.02\ g}\right)=2.26\ kJ/g$$

$$\Delta H(冷凝)=-(质量)\times(蒸发热)=-(20\ g)(2.26\ kJ/g)=-45.2\ kJ$$

$$\Delta H(冷却)=C\Delta T=(4.184\ J/g\cdot K)(20\ g)[(20-100)K]=-6.7\ kJ$$

$$\Delta H(总)=-45.2-6.7=-51.9\ kJ$$

因此放出的热量为51.9 kJ。

7.9　若将40 g、−10 ℃的冰($c=0.5\ cal/g\cdot K$)转化为120 ℃的蒸气($c=0.5\ cal/g\cdot K$)，试问需要多少热？

解☞　ΔH(加热−10 ℃冰至0 ℃)$=C\Delta T=(0.5\ cal/g\cdot K)(40\ g)(10\ K)=0.2\ kcal$

ΔH(0 ℃时融化冰)＝(质量)×(熔解热)$=(40\ g)(80\ cal/g)=3.2\ kcal$

ΔH(加热0 ℃的水至100 ℃水)$=C\Delta T=(1.00\ cal/g\cdot K)(40\ g)(100\ K)=4.0\ kcal$

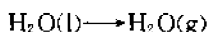
ΔH(100 ℃时水汽化成蒸汽)＝(质量)×(蒸发热)$=(40\ g)(540\ cal/g)=21.6\ kcal$

ΔH(加热100 ℃的蒸汽至120 ℃)$=C\Delta T=(0.5\ cal/g\cdot K)(40\ g)(20\ K)=0.4\ kcal$

ΔH(总)$=(0.2+3.2+4.0+21.6+0.4)kcal=29.4\ kcal$

7.10　试计算25 ℃、1 atm下每克水蒸发所需要的热量？

解☞　该过程的热化学方程式为



$$H_2O(l)\longrightarrow H_2O(g)$$

使用表7-1数据，将产物的$\Delta H_f^\ominus$减去反应物的$\Delta H_f^\ominus$，可得到$\Delta H^\ominus$

$$\Delta H^\ominus=\Delta H_f^\ominus(产物)-\Delta H_f^\ominus(反应物)=-241.81-(-285.83)=44.02\ kJ$$

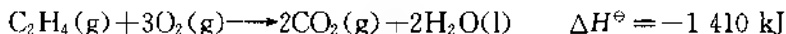
每千克水的蒸发焓为

$$\frac{44.02\ kJ/mol}{18.02\ g/mol}=2.44\ kJ$$

注意：25 ℃时蒸发水需要的热量要比100 ℃时的(2.26 kJ/g)大。

热化学方程

7.11　乙烯气体燃烧的热化学方程式如下：



$$C_2H_4(g)+3O_2(g)\longrightarrow 2CO_2(g)+2H_2O(l)\qquad \Delta H^\ominus=-1\ 410\ kJ$$

假设转化率为 70%，试求在 S. T. P. 下，燃烧 1 m^3 的 C_2H_4 有多少千克 20 ℃的水可转化为 100 ℃的水蒸气？

解 ☞ $$n(C_2H_4)=\frac{(1\ m^3)(1\ 000\ L/m^3)}{22.4\ L/mol}=44.6\ mol$$

$\Delta H(1\ m^3)=n(C_2H_4)\times\Delta H(1\ mol)=(44.6\ mol)(-1\ 410\ kJ/mol)=-6.29\times10^4\ kJ$

有效热量为 $(0.70)(6.29\times10^4\ kJ)=4.40\times10^4\ kJ$

对于全部反应过程，需要考虑两步：

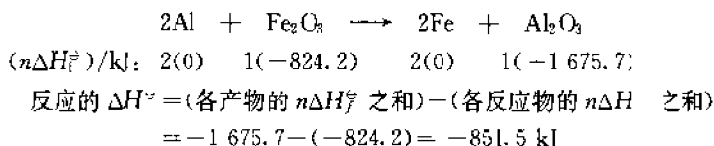
$H_2O(l,20\ ℃)\longrightarrow H_2O(l,100\ ℃)$	$\Delta H=(4.184\ kJ/kg\cdot K)(80\ K)=335\ kJ/kg$
$H_2O(l,100\ ℃)\longrightarrow H_2O(g,100\ ℃)$	$\Delta H=(40.7\ kJ/mol)(0.018\ 02\ kg/mol)=2\ 259\ kJ/kg$
	$\Delta H(总)=2\ 594\ kJ/kg$

被转化的水的质量 w 等于有效热量除以每千克水所需的热量：

$$w(H_2O)=\frac{4.40\times10^4\ kJ}{2\ 594\ kJ/kg}=170\ kg$$

7.12 试计算在 25 ℃时，用铝还原氧化铁反应(铝热反应)的 $\Delta H^\ominus$？

解 ☞ 首先列出平衡方程，然后在每个分子式下面的括号中写出对应的生成焓(用表 7－1 数据)，分别乘以平衡方程所对应的分子数，其中处于稳定状况的单质的 $\Delta H_f^\ominus$ 为 0。



$$2Al\ +\ Fe_2O_3\ \longrightarrow\ 2Fe\ +\ Al_2O_3$$

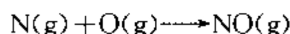
$(n\Delta H_f^\ominus)/kJ$:　2(0)　1(−824.2)　2(0)　1(−1 675.7)

反应的 $\Delta H^\ominus$＝(各产物的 $n\Delta H_f^\ominus$ 之和)－(各反应物的 $n\Delta H_f^\ominus$ 之和)

$$=-1\ 675.7-(-824.2)=-851.5\ kJ$$

该计算结果为 1 mol Fe_2O_3 被还原时反应的 $\Delta H^\ominus$。

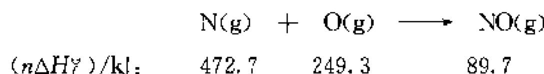
7.13 已知 N(g) 的 $\Delta H_f^\ominus$ 为 472.7 kJ/mol，O(g) 的 $\Delta H_f^\ominus$ 为 249.2 kJ/mol。假设在高空大气中发生如下反应，



$$N(g)+O(g)\longrightarrow NO(g)$$

试计算其 $\Delta H_f^\ominus$？

解 ☞



$$N(g)\ +\ O(g)\ \longrightarrow\ NO(g)$$

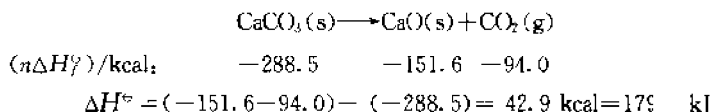
$(n\Delta H_f^\ominus)/kJ$:　472.7　249.3　89.7

NO(g)的 $\Delta H_f^\ominus$ 是由查表 7－1 查出的。因此：

$$\Delta H^\ominus=89.7-(472.7+249.2)=-632.2\ kJ=\frac{-632.2\ kJ}{4.184\ kJ/kcal}=-151.1\ kcal$$

7.14 试计算 $CaCO_3$ 分解为 CaO 和 CO_2 的分解焓？

解 ☞



$$CaCO_3(s)\longrightarrow CaO(s)+CO_2(g)$$

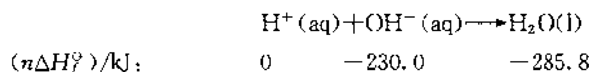
$(n\Delta H_f^\ominus)/kcal$:　−288.5　−151.6　−94.0

$$\Delta H^\ominus=(-151.6-94.0)-(-288.5)=42.9\ kcal=179\ kJ$$

计算结果为 1 mol $CaCO_3$ 分解时的焓变，正值表示该反应为吸热反应。

7.15 (a)试计算强酸强碱在水中反应的中和焓？(b)已知 HCN(弱酸)与 NaOH 发生中和反应放热 12.1 kJ/mol。试求 1 mol HCN 在水中电离需要吸收多少千焦热量？

解 ☞ (a)基本的中和反应方程为

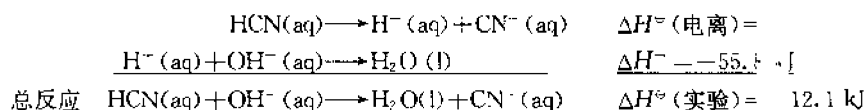


$$H^+(aq)+OH^-(aq)\longrightarrow H_2O(l)$$

$(n\Delta H_f^\ominus)/kJ$:　0　−230.0　−285.8

因此，$\Delta H^\ominus=-285.8-(-230.0)=-55.8\ kJ$

(b)HCN 与 NaOH 的中和反应可被视为两个反应：HCN 在水中的电离，H^+(aq)和 OH^-(aq)的中和。由于 NaOH 是强碱，可在水中完全电离，因此不需要写出一个表示其电离的热化学方程。我们可以建立以下热化学循环：



	$HCN(aq)\longrightarrow H^+(aq)+CN^-(aq)$	$\Delta H^\ominus$(电离)＝
	$H^+(aq)+OH^-(aq)\longrightarrow H_2O(l)$	$\Delta H^\ominus=-55.8\ kJ$
总反应	$HCN(aq)+OH^-(aq)\longrightarrow H_2O(l)+CN^-(aq)$	$\Delta H^\ominus$(实验)＝−12.1 kJ

因为中和反应为放热反应，所以 $\Delta H^\ominus$ 为负值。

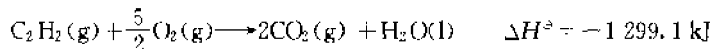
根据加和性定律：

$$x+(-55.8)=-12.1 \quad 或 \quad x=43.7\ \text{kJ}$$

电离过程吸收 43.7 kJ/mol 热量。

7.16　25 ℃时，燃烧 C_2H_2 将放出 1 299.1 kJ/mol 的热量。试计算乙炔的生成焓？

解☞　有机化合物燃烧可生成 CO_2 和 H_2O。



$$C_2H_2(g)+\frac{5}{2}O_2(g)\longrightarrow 2CO_2(g)+H_2O(l) \qquad \Delta H^\ominus=-1\,299.1\ \text{kJ}$$

$(n\Delta H_f^\ominus)$/kJ：　x　　0　　$2(-393.5)$　-285.8

所以，$-1\,299.1=[2(-393.5)+(-285.8)]-x$

解得：$x=C_2H_2(g)$的 $\Delta H_f^\ominus=226.3$ kJ/mol

7.17　根据下列反应，试求生成 1 kg CaC_2 需要多少热量？

解☞



$$CaO(s)+3C(s)\longrightarrow CaC_2(s)+CO(g)$$

$(n\Delta H_f^\ominus)$/kJ：　-634.3　　0　　-59.4　　-110.5

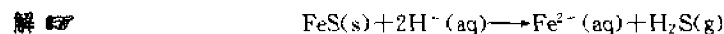
$$\Delta H^\ominus=-(59.4+110.5)-(-634.3)=+464.4\ \text{kJ}$$

以上计算结果为生成 1 mol CaC_2 所需要的热量，那么生成 1 kg CaC_2 所需的热量为

$$\left(\frac{1\,000\ \text{g}\ CaC_2}{64.10\ \text{g}\ CaC_2/\text{mol}}\right)(464.4\ \text{kJ/mol})=7\,245\ \text{kJ}$$

7.18　FeS 和稀盐酸反应可生成 H_2S，试求用这种方法生成 1 mol H_2S 需多少热量？

解☞



$$FeS(s)+2H^+(aq)\longrightarrow Fe^{2+}(aq)+H_2S(g)$$

$(n\Delta H_f^\ominus)$/kJ：　-100.0　　0　　-89.1　　-20.6

因为 HCl 和 $FeCl_2$ 均为强电解质，因此平衡方程中可不写出这些氯化物。

$$\Delta H_f^\ominus=-(89.1+20.6)+100.0=-9.7\ \text{kJ/mol}\ H_2S$$

补充习题

热容和热量测定

7.19　将下列物质加热使其温度从 15 ℃升至 65 ℃，试计算需要多少卡热量？(a)1.0 g 水；(b)5.0 g 耐热玻璃；(c)20 g 白金。耐热玻璃的比热为 0.20 cal/g · K；白金的比热为 0.032 cal/g · K。

解☞　(a)50cal；(b)50cal；(c)32cal

7.20　燃烧 5.00 g 焦炭可使 1.00 kg 水从 10 ℃升至 47 ℃，试计算焦炭的热值？

解☞　7.4 kcal/g=31 kJ/g

7.21　试计算在 S.T.P.下，燃烧 200 L 甲烷可使多少千克的水从 15 ℃升至 95 ℃？假设 50%的燃烧热为有效热，甲烷燃烧热为 891 kJ/mol。

解☞　11.9 kg

7.22　乙烷 C_2H_6 的燃烧热为 1561 kJ/mol。假设 60%的热量有效，试计算若将 50 kg 水从 10 ℃加热成 100 ℃的水蒸气，需要燃烧多少升标准状况下的乙烷？

解☞　3150 L

7.23　将 45.0 g 某合金样品加热至 90.0 ℃，然后放入盛有 23.50 ℃、82.0 g 水的烧杯中，水温最后升至 26.25 ℃。试求该合金的比热？

解☞　0.329 J/g · K=0.079 cal/g · K

7.24　如果一物质的比热容为 h cal/g · K，那么用 Btu/lb · ℉表示的比热是多少？

解☞　h Btu/lb · ℉

7.25　1kg 0 ℃的冰与 9 kg 50 ℃的水混合，冰的熔解热为 80 cal/g=335 J/g。求最终温度？

解☞　37 ℃

7.26　将 10 g、0 ℃的冰转化为 100 ℃的水蒸气需要多少热量？100 ℃水的汽化热为 540 cal/g=2 259 J/g。

解 ☞ 7.2 kcal=30 kJ

7.27 一个聚苯乙烯泡沫塑料制成的咖啡杯可作为精度要求不是很高的廉价量热计。在盛有 25.0 mL、24.33 ℃水的塑料杯中加入 1.00 g KCl 固体，在缓慢搅拌下使之全部溶化，最后温度达到 22.12 ℃。请估算 KCl 固体的溶解热 $\Delta H^\ominus$ 是多少 kJ/mol？假设杯子和温度计的热容可以忽略，水与溶液有相同的比热。

解 ☞ $\Delta H^\ominus=+17.2$ kJ/mol

7.28 在冰量热器中，一个化学反应能够进行并与 0 ℃的冰水混合物发生热交换。反应放出的热量全部被用于熔解冰；冰水混合物体积的变化可显示出冰被熔解的量。当各为 1.00 mmol 的 $AgNO_3$ 和 NaCl(两溶液预先均被冷却至 0 ℃)被混合置于这样的量热器中反应，使 0.20 g 的冰被融化。假设反应进行完全，那么 $Ag^+ + Cl^- \longrightarrow AgCl$ 的 ΔH 为多少？

解 ☞ −67 kJ=−16 kcal

7.29 在室温(26.2 ℃)下放置的 15.3 g 有机液体被投入到 0.0 ℃的冰量热器中，假定该液体被冷却到 0.0 ℃。水面的升高可以显示出有 3.09 g 冰被溶化。计算该有机液体的比热？

解 ☞ c=0.616 cal/g·K=2.58 J/g·K

热化学方程式

7.30 计算 25 ℃时固体碘的升华热？

解 ☞ 14.92 kcal/mol I_2=62.4 kJ/mol I_2

7.31 H_2S 气体溶解于水中是吸热过程还是放热过程？其热效应值是多少？

解 ☞ 放热过程，4.6 kcal/mol=19.1 kJ/mol

7.32 将 1 mol HCl 气体溶于大量的水中会放出多少热？(提示：HCl 在稀溶液中完全电离)。

解 ☞ 17.9 kcal=74.8 kJ

7.33 测得 H(g)的标准生成热是 218.0 kJ/mol。计算下列两个方程式的 $\Delta H^\ominus$ 是多少千焦？



(a) $H(g)+Br(g)\longrightarrow HBr(g)$ (b) $H(g)+Br_2(l)\longrightarrow HBr(g)+Br(g)$

解 ☞ (a)−366.2 kJ；(b)−142.6 kJ

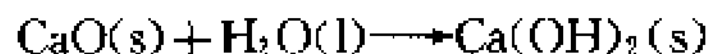
7.34 计算 1 mol 固体 $KClO_3$ 分解成 KCl 固体和氧气的 $\Delta H^\ominus$？

解 ☞ −10.9 kcal=−45.5 kJ

7.35 CsOH 与所有强酸中和反应释放的热都为 13.4 kcal/mol，与 HF(弱酸)中和反应释放的热为 16.4 kcal/mol。计算 HF 在水中离解的 $\Delta H^\ominus$？

解 ☞ −3.0 kcal/mol

7.36 计算熟化 1 kg CaO 产生的热量？反应式如下：



$$CaO(s)+H_2O(l)\longrightarrow Ca(OH)_2(s)$$

解 ☞ 282 kcal=1 180 kJ

7.37 1 mol CH_4 气体完全燃烧生成 CO_2(g)和 H_2O(l)时放出 890 kJ 的热量。计算 1 mol CH_4 气体的标准生成焓？

解 ☞ −75 kJ/mol

7.38 完全燃烧 1 g 淀粉($C_6H_{10}O_5$)，使之变成 CO_2(g)和 H_2O(l)时放出 17.48 kJ 热量。计算 1 g 淀粉的标准生成焓。

解 ☞ −5.88 kJ

7.39 溶解 $CuSO_4$ 时会释放出 73.1 kJ/mol 的热量。试求 SO_4^{2-}(aq)的 $\Delta H_f^\ominus$ 为多少？

解 ☞ −909.3 kJ/mol

7.40 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 溶解于大量的水中的溶解热为 5.4 kJ/mol(吸热反应)。计算如下反应的反应热：



$$CuSO_4(s)+5H_2O(l)\longrightarrow CuSO_4\cdot 5H_2O(s)$$

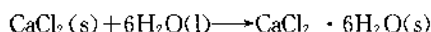
可以使用 7.39 题中的数据。

解 ☞　78.5 kJ(放热)=18.8 kcal

7.41　燃烧1 mol$C_2H_6(g)$生成$CO_2(g)$和$H_2O(l)$所释放的热量为1 559.8 kJ，1 mol $C_2H_4(g)$的燃烧热为1410.8 kJ。计算反应$C_2H_4(g)+H_2(g) \longrightarrow C_2H_6(g)$的$\Delta H$。

解 ☞　−136.8 kJ

7.42　将$CaCl_2 \cdot 6H_2O$溶解于大量的水中是一个吸热反应，其值为14.6 kJ/mol。对于反应



$$CaCl_2(s)+6H_2O(l) \longrightarrow CaCl_2 \cdot 6H_2O(s)$$

$\Delta H=-97.0$ kJ，请问在大量水中$CaCl_2$(无水)的溶解热是多少？

解 ☞　82.4 kJ/mol(放热)

7.43　水解是一个重要的有机反应，在水解反应中一个有机大分子在水的作用下分解成两个小分子。因为反应物和生成物的化学键的种类和数目均相同，所以能量的变化很小。请依据表7-1及下面给出的标准生成焓，计算$CH_3OCH_3(g)$水解的$\Delta H^\ominus$。$CH_3OCH_3(g)$，−185.4 kJ/mol；$CH_3OH(g)$，−201.2 kJ/mol。$CH_3OCH_3(g)$的水解反应式为



$$CH_3OCH_3(g)+H_2O(g) \longrightarrow 2CH_3OH(g)$$

解 ☞　$\Delta H^\ominus=+24.8$ kJ

7.44　工业上利用$C(s)+H_2O(g) \longrightarrow H_2(g)+CO(g)$反应生产水煤气。该吸热反应所需的热量可通过加入适量的氧气使一些碳燃烧生成二氧化碳来提供。试问燃烧多少克碳成为CO_2才能满足100 g碳转化成水煤气反应所需的热量？忽略所有的热损失。

解 ☞　33.4 g

7.45　可逆反应

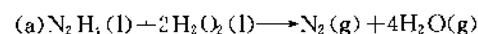


$$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O \rightleftharpoons Na_2SO_4+10H_2O \qquad \Delta H=+18.8\ \text{kcal}$$

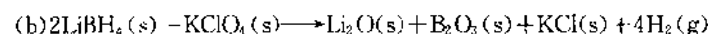
在温度高于32.4 ℃时完全向右进行，而在低于32.4 ℃时则完全向左进行。该系统在夜晚将白天吸收的太阳辐射释放出来以用于加热。请问100 lb $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$在夜晚发生脱水的逆向反应可以节约多少立方米的燃气？假设燃气的燃烧值为2 000Btu/ft³。

解 ☞　5.3 ft³

7.46　作为火箭燃烧反应的一个重要的指标就是用千焦表示的每克或每立方厘米反应物的燃烧值。计算下列反应的这两个值：



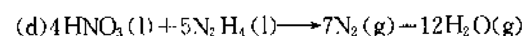
(a)$N_2H_4(l)+2H_2O_2(l) \longrightarrow N_2(g)+4H_2O(g)$



(b)$2LiBH_4(s)+KClO_4(s) \longrightarrow Li_2O(s)+B_2O_3(s)+KCl(s)+4H_2(g)$



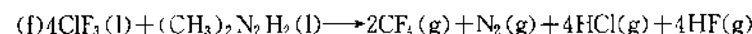
(c)$6LiAlH_4(s)+2C(NO_2)_4(l) \longrightarrow 3Al_2O_3(s)+3Li_2O(s)+2CO_2(g)+4N_2(g)+12H_2(g)$



(d)$4HNO_3(l)+5N_2H_4(l) \longrightarrow 7N_2(g)+12H_2O(g)$



(e)$7N_2O_4(l)+C_9H_{20}(l) \longrightarrow 9CO_2(g)+10H_2O(g)+7N_2(g)$



(f)$4ClF_3(l)+(CH_3)_2N_2H_2(l) \longrightarrow 2CF_4(g)+N_2(g)+4HCl(g)+4HF(g)$

计算需要用到下列密度值：$N_2H_4(l)$，1.01 g/cm³；$H_2O_2(l)$，1.46 g/cm³；$LiBH_4(s)$，0.66 g/cm³；$KClO_4(s)$，2.52 g/cm³；$LiAlH_4(s)$，0.92 g/cm³；$C(NO_2)_4(l)$，1.65 g/cm³；$HNO_3(l)$，1.50 g/cm³；$N_2O_4(l)$，1.45 g/cm³；$C_9H_{20}(l)$，0.72 g/cm³；$ClF_3(l)$，1.77 g/cm³；$(CH_3)_2N_2H_2(l)$，0.78 g/cm³。在计算每个反应混合物的体积时，假设反应物是按化学计量系数比存在的。

解 ☞　(a)6.4 kJ/g，8.2 kJ/cm³；(b)8.3 kJ/g，12.4 kJ/cm³；(c)11.4 kJ/g，14.6 kJ/cm³；(d)6.[illegible] kJ/g，7.5 kJ/cm³；(e)7.2 kJ/g，8.9 kJ/cm³；(f)6.0 kJ/g，9.1 kJ/cm³

7.47　一架老式协和式超音速飞机在其最省油的飞行状态下每小时消耗4 700gal* 航空油料。此油料的密度为6.65lb/gal，燃烧的ΔH为−10 500 kcal/kg。试计算飞机在最省油的状态下用兆瓦特表示的能耗(1MW=10⁶W=10⁶J/s)？

解 ☞　173MW

7.48　两种初始温度为25.08 ℃的溶液被混合在一绝缘瓶中。其中一种是浓度为0.200 mol/L、体积为400 mL的一元弱酸溶液；另一种是体积为100 mL，每升含有0.800 mol NaOH的溶液。两种溶液混合后，

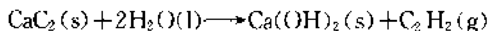
---

* 加仑(gal)为非法定的容积单位。1 gal(UK)=4.546 L。

温度升高至 26.25 ℃。请问中和 1 mol 上述酸溶液产生多少热？假设所有溶液密度均为 1.00 g/cm^3，比热均为 4.2 J/g·K（这些假设与实际值存在百分之几的误差，但由此所引起的计算误差可以在最后总结果中被彼此抵消掉一部分）。

解 ☞　31 kJ/mol

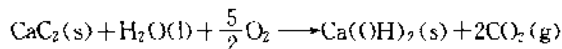
7.49　一种旧式矿灯是以 C_2H_2 为燃料。C_2H_2 是就地将水滴到 CaC_2 上而制得的。矿灯的设计者想知道盛放 CaC_2 的容器将得到多少热。请以 kJ/L 为单位计算在 S. T. P. 下生成 C_2H_2 时产生的热。（其他数据请参看 7.16 题）



$$CaC_2(s)+2H_2O(l)\longrightarrow Ca(OH)_2(s)+C_2H_2(g)$$

解 ☞　5.77 kJ/L（$\Delta H^\ominus=-129.3$ kJ/mol）

7.50　(a)计算 C_2H_2 的燃烧热，并将其与用 CaC_2 制备 C_2H_2 所产生的热进行比较。(b) 如果将 C_2H_2 的燃烧反应与其生成反应相加，矿灯的总反应为



$$CaC_2(s)+H_2O(l)+\frac{5}{2}O_2\longrightarrow Ca(OH)_2(s)+2CO_2(g)$$

计算上面反应的 $\Delta H^\ominus$ 并将其与 7.49 题及 7.50(a)的计算结果作比较。

解 ☞　(a)燃烧热=58.0 kJ/L（$\Delta H=-1\,299.1$ kJ/mol）。该值大约是 7.49 题结果的 10 倍。(b) $\Delta H^\ominus=-1\,428.4$ kJ/mol，正好是前两个计算结果之和（$-129.3-1\,299.1$）。

第 8 章　原子结构与周期律

光的吸收与发射

虽然多原子分子在可见或紫外光谱区内不同程度地表现为宽带的吸收和发射光谱结构，但单个原子对光的吸收与发射却表现出清晰并对应着特定波长的线状光谱结构。光谱实验表明，每种元素都有各自的线状光谱结构，运用这一点可以对复合材料进行元素的原子光谱分析。现代原子理论的发展可以对原子光谱特有结构给予圆满的解释。

为了了解和挖掘更为丰富的原子光谱信息，需要对光子的波粒二象性有基本认识。

光的波动性

光是一种电磁波，光束与周期性变化的电磁场在空间以一定的速度传播有关。在光束传播方向上，相邻的两个波峰(或波谷)之间的距离称为波长，通常用符号 λ 表示。频率是单位时间内通过给定点的完整波的数目，用符号 ν 表示。频率的常用单位是赫兹，符号为 Hz，1 Hz=1 s^{-1}。波长与频率的乘积等于光波的传播速度 c，简称光速。

$$c = \lambda\nu$$

在真空中所有波长的光的传播速度都相同，为 2.998×10^{8} m/s，因此波长与频率之间存在简单的反比例关系。在大气中光速要比真空中降低不到 1/1000，所以真空光速值对于实验室中的绝大多数研究都是可以接受的。波数 $\tilde{\nu}$ 也是较为常用的一个术语，其常用单位是 cm^{-1}，$\tilde{\nu}=1/\lambda$ 或 $\tilde{\nu}=\nu/c$。

光的粒子性

光能可以被吸收、发射或转换成其他形式的能量，但只能是以一定分量的单个能量为单位，一份一份地被吸收或发射，即光能的量子化效应。这种能量的最小单位叫量子。光粒子的最小单位是光量子(简称光子)，光子的能量与频率成正比：

$$\varepsilon = h\nu = (6.626\times10^{-34}\ \mathrm{J\cdot s})\nu$$

h 为普适比例常数，也叫 Planck 常数。

能被肉眼觉察到的可见光的波长范围是 400～700 nm，而上述讨论的内容绝不仅限于此范围，它们是适用于所有波长的电磁发射。在化学家的常规研究工作中，涉及从 0.1 nm(X 射线)到几个 cm(微波)波长范围的电磁波。

光与物质的作用

为了解释氢原子光谱实验事实，Bohr 提出了原子结构模型，基本要点如下：

1. 电子沿稳定的环状轨道绕原子核运转。

2. 电子与原子核之间的静电作用为电子在稳定的轨道上作圆周运动提供向心力。电子的能量等于电子与核的这种静电势能与电子的动能之和。

3. 稳定的轨道必须符合特定的条件，即电子在它上面运动时其角动量应是常数 $h/2\pi$ 的整数倍。

4. 只有电子在两个不同轨道之间发生跃迁，原子才会吸收或释放能量。吸收或释放的能量恰好等于两个轨道的能量差。以光的形式吸收或辐射出来的能量大小由两个轨道能级的能量差 ΔE 所决定：

$$h\nu = |\Delta E|$$

Bohr 理论成功地解释了氢原子光谱。并给出了求算原子轨道能量的公式：

$$E(n)=-\frac{me^4Z^2}{8\varepsilon_0^2h^2n^2}$$

式中，m 和 e 是电子的静质量和所带的电荷；ε_0 是真空介电常数；Z 是原子序数(对于氢原子为1)；n 为正整数。由上式求出的所有能量均为负值，它是以电子与原子核相距无限远时的能量为零作基准。在国际单位制中，

$m=9.1095\times10^{-31}$ kg　　$e=1.602\times10^{-19}$ C　　$\varepsilon_0=8.854\times10^{-12}$ $C^2/N\cdot m^2$

在原子光谱中各谱线之间存在如下关系：

$$\tilde{\nu}=\frac{|E(n_2)-E(n_1)|}{hc}=\frac{me^4Z^2}{8\varepsilon_0^2h^3c}\left|\frac{1}{n_1^2}-\frac{1}{n_2^2}\right|$$

$$=RZ^2\left|\frac{1}{n_1^2}-\frac{1}{n_2^2}\right|$$

$n_1<n_2$ 对应于吸收光能的过程，$n_1>n_2$ 对应于辐射光能的过程。将式中的常数项用 R 代替，

$$R=\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2h^3c}$$

R 称为 Rydberg 常数，取值为 109 737 cm^{-1}(由于折合质量效应，使 ^1H 的观测值比此值低 0.06%；n_1 和 n_2 都是正整数。按照 Bohr 理论，R 随核素质量增加而变大，直至达到最大值 109 737 cm^{-1})。轨道半径为

$$r(n)=\frac{n^2}{Z}a_0\qquad\text{式中}\quad a_0=\frac{h^2\varepsilon_0}{\pi me^2}$$

对于氢原子($Z=1$)，当 $n=1$ 时，$r(1)=a_0=5.29\times10^{-11}$ m$=0.529$ Å。它是氢原子处于基态时电子绕核运转的圆形轨道的半径，这个轨道称为第一 Bohr 轨道。

无论对 Bohr 理论进行何种改进和完善，它也只能适用于氢原子或类氢原子(如 He^+ 和 Li^{2+} 等)。它既不能解释超过 1 个电子的原子光谱，也不能说明化合物稳定存在的本质。为了解决 Bohr 理论的局限性必须引入物质波概念。

微观粒子的波粒二象性

de Broglie 预言：不仅光具有波粒二象性，所有微观粒子，如电子和原子等也具有波粒二象性。他指出：质量为 m、运动速度为 v 的微观粒子，其波长 λ 可由下式求出：

$$\lambda=\frac{h}{mv}$$

式中 Planck 常数如此之小，只有当粒子质量 m 数值与 h 数量级接近时(如质子和电子等)，才能测量或觉察到粒子的波动性。显然物质的质量愈大，其波长愈小，当小到难以测量或难以观察的地步，就仅表现为粒子性。

在 de Broglie 关系式的验证实验中，将一束匀速高能电子流穿过晶体粉末获得衍射条纹，从而证实了微观粒子具有波动性。此实验为量子力学或波动力学的发展奠定了理论基础。这些新理论不仅在处理氢原子时获得与 Bohr 理论相同的结果，而且它们还适用于多电子或多原子系统。由于微观粒子具有波动性，因此必须用 Schrödinger 方程来描述电子运动行为。Schrödinger 方程是一个偏微分方程式。此方程在数学形式上类似于光的波动方程，而且在求解方程时应该满足连续性、有限性和单值性等条件。为了满足这些条件，一切在 Bohr 理论可以随便取的变量，在量子力学中受到某些限制，这样就自然而然地引出了量子化条件。

当将 Schrödinger 方程应用于某个系统时，求解这个波动方程可得到若干稳态解，它们对应于一系列系统所允许的状态，同时也求得各状态对应的能量(正如在 Bohr 理论中一样)。换句话说，每一个稳态解可以描述电子在原子核外空间的一种运动状态。统计解释认为，电子在核外空间的位置是不确定的，但可以判断电子在核外空间某区域出现的概率是多少。氢原子中的一个电子并非是沿着固定的二维轨道运动，而只能用一个遍布在三维空间的波来描述。在空间任意一点波的振幅(强度)与电子出现的概率成正比。

原子轨道

对于一个电子，Schrödinger 方程的稳态解必须满足相对三维空间的三个量子化条件，每个量子化条件使得稳态解中出现一个量子数。稳态解就是允许存在的解，通常由三个量子数来确定。习惯上把描述电子运动状态的稳态解叫作原子轨道，就好像用一架高速定时自拍相机记录电子在核外空间各区域出现的轨迹一样。这三个量子数的定义如下：

1. 主量子数用符号 n 表示。在计算氢原子中的电子能量时，完全由主量子数 n 决定，在计算多电子系统的能量时，n 仍然起着头等重要的作用。

2. 角量子数用符号 l 表示。它确定原子轨道的形状并且与主量子数 n 一起决定电子与核的平均距离（即决定多电子系统的能量）。

3. 磁量子数用符号 m_l 表示。它决定原子轨道在空间的取向。

除了上述三个用以确定电子与原子核相对位置的量子数外，还有一个描述电子自身固有性质的量子数。它就是自旋量子数，用符号 m_s 表示。自旋量子数与电子绕其自身轴的旋转有关，并用电子自旋磁矩来表征。

四个量子数的取值不是随意的，只能遵循下列规则：

(a)主量子数 n 可取任意非零的正整数。由于具有相同 n 的电子近乎在同样的空间范围运动，所以把这些电子称为一个电子层，并用下列大写字母符号表示：

n	1	2	3	4	5	6	7
符号	K	L	M	N	O	P	Q

(b)角量子数 l 可取 $0\sim n-1$ 之间的整数。由于历史原因，角量子数 l 的每个取值用下列小写字母符号表示：

l	0	1	2	3	4
符号	s	p	d	f	g

通常用主量子数和对应于 l 值的字母一起标记一个原子轨道，例如：$1s$，$2p$，$3s$ 等等。有时把具有相同 n 值和 l 值的电子称为处于同一亚层中的电子。

(c)磁量子数 m_l 可取 $-l\sim+l$ 之间的任何整数。某种形状的原子轨道（即给定 n 和 l），可以在空间取不同的伸展方向，进而得到几个空间取向不同的原子轨道。换句话说，在给定 n 和 l 的亚层中总计包含 $2l+1$ 个原子轨道。例如有 3 个 p 轨道分别对应于 $m_l=1,0,-1$，它们的伸展方向彼此互成直角。所以，通常用 p_x，p_y 和 p_z 来标志这 3 个轨道，借以指出它们的方向性。5 个 d 轨道可用同样的方法标识。

(d)自旋量子数 m_s 可以取的数值是 $+1/2$ 或 $-1/2$，分别表示电子的两种不同的自旋方式。

图 8－1 是给定 n，l 条件下电子出现的概率大小与离核远近(r)的关系。s、p 和 d 轨道的几何形状示于图 8－2。由图 8－1 可见，当 $l=n-1$ 时，电子出现概率最大的地方离核的距离恰好等于 Bohr 轨道半径 n^2a_0，这是一种必然的联系，可以通过理论计算推导出。一般来说，电子离核的平均距离随主量子数 n 增加而变大。图 8－1 的另一个特点是存在着$(n-l-1)$个概率为零的极小值，以极小值时的 r 为半径可作一球面，称为节面，在此面上电子出现的概率为零。

由图 8－2 可见，s 轨道的形状是围绕核呈球形对称。p 轨道呈哑铃形状，都是沿某个坐标轴的方向上出现的概率最大，在其他角度的方向上出现的概率较小。每个 p 轨道还有一个通过原子核并与相应的轴垂直的节面。5 个 d 轨道中有 4 个形状相同，犹如三维四叶草，只是最大值方向不同（用脚注字母标识）。其中 $d_{x^2-y^2}$ 的最大值方向是分别沿 x 轴和 y 轴，而 d_{xy}、d_{xz}

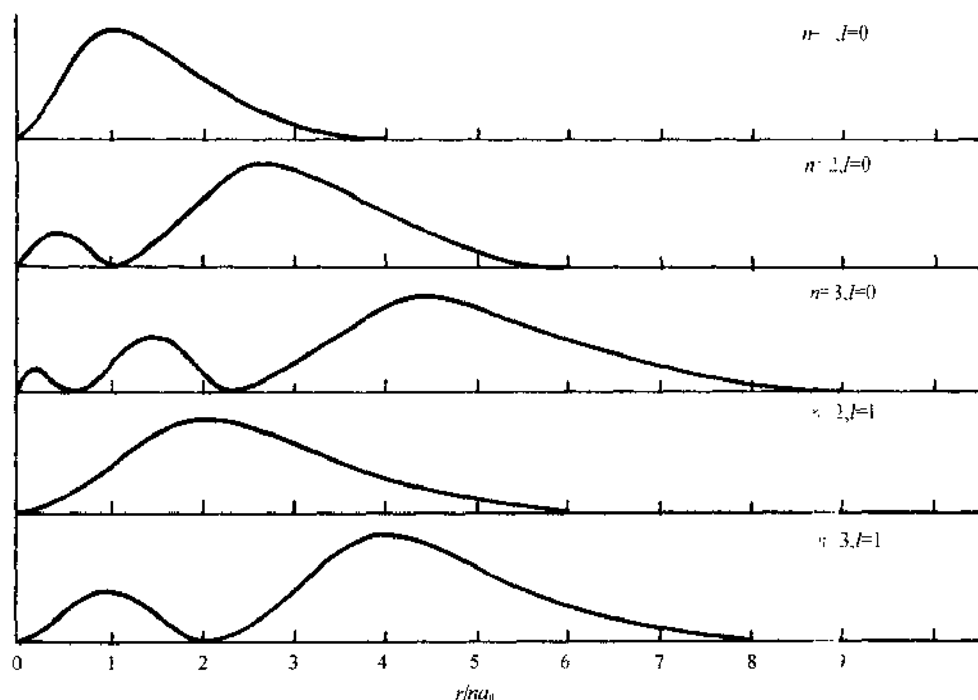


图 8－1　电子出现概率的径向分布图

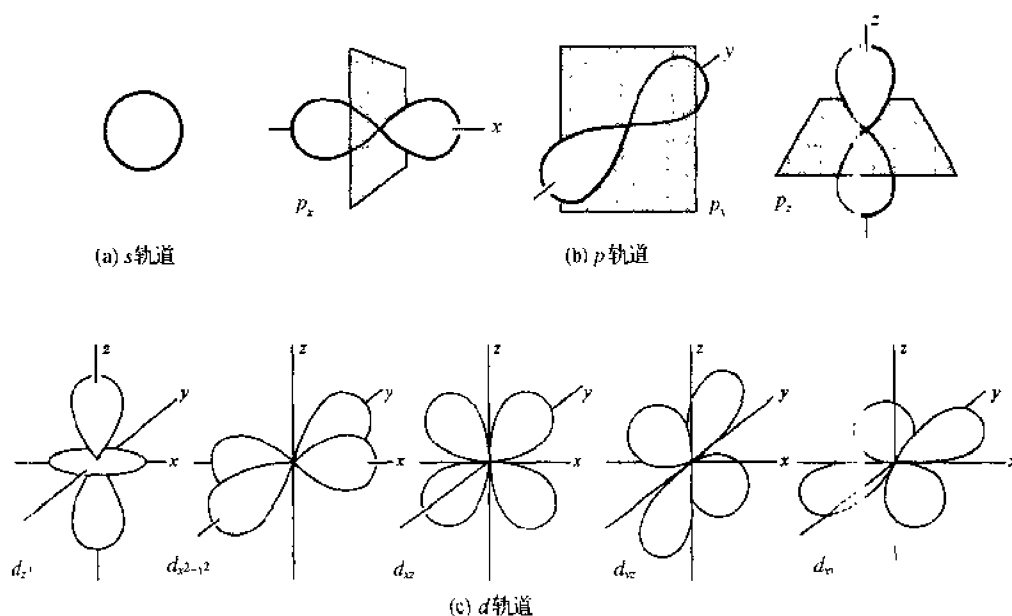


图 8－2　电子出现概率的角度分布图

和 d_{yz} 的最大值方向则是在坐标轴的角平分线方向，它们每个都有两个通过核心相互垂直的节面。第五个 d 轨道 d_{z^2} 的最大值方向是沿 z 轴，还有一个次最大值位于 xy 轴所在平面上，像轮胎一样呈环状。它有两个通过核心的锥形节面，呈喇叭形状，各自分别向 xy 平面的上和下伸展。

Pauli 原理和周期律

Pauli 不相容原理：在同一原子中不可能有一组四个量子数完全相同的电子。根据这一原理可推算出每个原子轨道中最多可容纳的电子数目，如下页右表所示。

在多电子原子系统中，电子不仅受到原子核的吸引，它们彼此间还存在着相互排斥作用，所以它的Schrödinger方程无法精确求解，只能采取近似的处理方法。其中一种近似方法是把多电子原子中其余电子对指定电子的相互作用简单地看成是抵消部分核电荷对指定电子的作用，使每个电子都可以按类氢离子中的电子进行处理。

轨道	最多可容纳的电子数目 $2(2l+1)$
$1s$、$2s$、$3s$ 等等	2
$2p$、$3p$、$4p$ 等等	6
$3d$、$4d$、$5d$ 等等	10
$4f$、$5f$、$6f$ 等等	14

电子在原子轨道上的分布要尽可能地使电子的能量最低。Aufbau原理就是随着原子序数增加如何逐个将电子填入原子轨道的规则，即依照轨道能量增大的顺序逐个填入电子，待一个能级填满后，再填下一个能级。在多电子原子系统中，原子轨道能量不仅取决于主量子数n，还与角量子数l有关。这是由于其余电子对指定电子的屏蔽作用与这些电子所处的原子轨道的形状有关，不同形状的轨道其屏蔽作用不同。一般来说，n相同时，l越小则电子在原子核附近出现的概率就越大，可以更为有效地避免其余电子对它的屏蔽作用，受到核的更强吸引而更靠近核，能量也就更低，反之亦然。电子按下列顺序填入各原子轨道：

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s$$
$$< 5d \approx 4f < 6p < 7s < 6d \approx 5f$$

实际上，Aufbau原理仅对于原子序数Z较低的常见元素才是严格正确的，当原子序数Z增大时，能级的相对能量稍有变化，有几处会出现能级间的交错现象。本章所讨论的电子层结构均是处于基态的电子的行为。

电子层结构

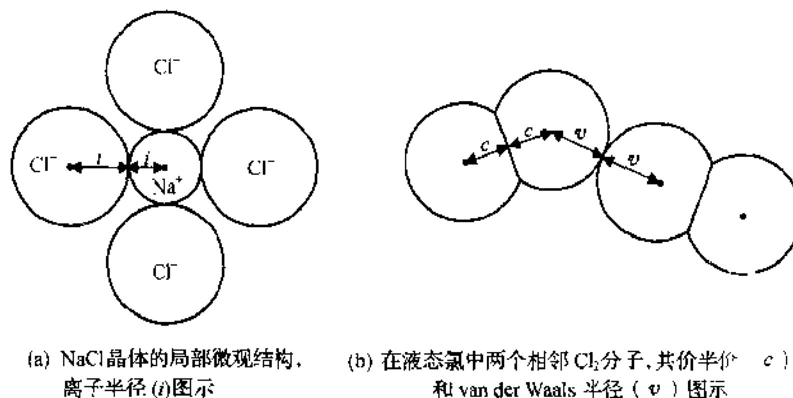
元素在周期表中的位置可以反映出它的最外电子层结构。例如第Ⅰ族和Ⅱ族元素原子的外围电子的构型分别为ns^1和ns^2，n是该元素所处的周期数，也是电子层的号数；上角码表示n电子层中所含有的s电子数。第ⅢA族到第ⅦA族及0族元素的外围电子层结构是从ns^2np^1变到ns^2np^6。有时把这两组元素分别称为s区元素和p区元素，它们构成了整个主族元素。过渡元素是由ⅠB～ⅦB族和第Ⅷ族元素组成，它们的外围电子层结构是$ns^{1\sim2}(n-1)d^{1\sim10}$，最后1个电子基本都是填充到$(n-1)d$轨道上，但有时会出现某些例外。第六和第七周期过渡元素的$(n-2)f$轨道在$(n-1)d$轨道之前已先被填满。电子在填充f轨道时有许多例外。第六周期镧系元素和第七周期的锕系元素各有14个元素，它们被单列在周期表的下方。

通常把最外层电子称为价电子，它对元素的化学性质起决定性作用。同族元素的价电子层结构相同，因此它们的化学性质表现出很强的相似性。最早的元素周期表诞生于一个多世纪之前，当时人们尚不了解电子层结构，仅仅是根据性质上的区别将同类元素编排在一组。

价电子以内的诸电子是按稀有气体元素（零族）的电子层结构排列。例如，元素$_{21}$Sc是由一个含有18个电子的原子实和$3d^14s^2$价电子层两部分所构成（元素符号的左下标表示原子序数）。所以元素钪的电子层结构可以简写成[Ar]$3d^14s^2$。

原子半径

由于围绕原子核的电子云没有明确的边界，所以任何关于原子尺寸的概念都是模糊的。尽管如此，原子尺寸或原子半径还是相当重要的数据。通常把原子看作是球体，并假定成键的两原子球体相互接触，在此基础上将实验测得的两相邻原子的平均键长作为两个原子半径和。由共价键求得的原子半径叫做共价半径；由离子键求得的叫做离子半径；非键合情况下求出的叫做van der Waals半径。例如在极低温度下的卤素双原子分子中，相邻的不同分子中的两个卤素原子的核间距的一半就是该卤素原子的van der Waals半径；再如在稀有气体的单原子分子的分子晶体中，两个原子的核间距的一半称为稀有气体原子的van der Waals半径。图8-3给出了三种半径概念的图示。



(a) NaCl晶体的局部微观结构，离子半径(i)图示　　(b) 在液态氯中两个相邻Cl_2分子，共价半径(c)和van der Waals半径(v)图示

图 8-3　三种半径概念的图示

总结原子半径数据可归纳出如下规律：

1. 在周期表中，同一主族元素的原子半径从上到下随原子序数增加而逐个增大，这与电子层数 n 逐个增加有关。

2. 对于同一周期内的元素，从左到右随原子序数增加，原子半径一般是逐渐减小的。这一递变规律可由以下事实说明：(i)原子尺寸与它的最外层电子间的平均距离有关；(ii)同一周期内各元素的最外层电子的主量子数 n 不变；(iii)核电荷随原子序数增加而增加。

3. 通常正离子失去所有的最外层电子，所以，正离子半径要比同元素的共价半径小得多。负离子半径比同元素的 van der Waals 半径稍大，这是因为额外的电子具有相同的主量子数 n。而相同元素的共价半径却要小得多，因为它们通过共享电子而与邻近原子成键。

4. 同一主族元素的离子半径随原子序数增加而逐个增大。同一周期元素的正离子半径随原子序数增加而逐个减小，负离子半径也是如此变化。但同周期元素的离子半径从最后一个正离子到第一个负离子发生突跃性的增加。

电离能

在 Bohr 的氢原子轨道能量公式中，当 $n\to\infty$时，核与电子相距很远，完全失去核对电子的吸引力，能量的极限值为零。达到这一极限意味着电子已脱离原子束缚发生电离。使基态的气体原子失去 1 个电子形成+1 价气态正离子时所需要的最低能量叫做第一电离能(I_1)。电离能数据可通过光谱法、热化学法或电学法等实验技术测得。在电学法测量实验中，用一个加速电势，加速作为轰击粒子的电子(这个电子不属于待测原子)，然后记录从待测原子中轰出一个电子所需的动能。由此计算出该原子的电离能。电子在 1 V 加速电场中获得的能量称为 1 电子伏特。

1 eV=(电子所带电量)×(加速电势差)=$(1.6022\times10^{-19}$ C)(1 V)= 1.6022×10^{-19} J

注：1 V=1 J/C。

所有原子的电离能(I.E.)数值均已测得。电离是个吸热过程，因此所有电离能都是正值。电离能的某些变化规律归纳如下：

1. 同一族元素随原子序数增加其电离能递减。这与原子尺寸变大后削减了原子核对最外层电子的束缚作用有关。但对过渡元素金属来说这种规律性较差。

2. 同一周期元素随原子序数增加其电离能递增。这种递变规律在某些地方出现曲折变化，例如某原子的最后一个电子刚好开始填充新的轨道或已半充满的轨道，则它的电离能总比前一个原子的要小。这与等价轨道全满、半满或全空是比较稳定的结构有关。

3. 同一元素的各级电离能的大小按 $I_1<I_2<I_3\cdots$次序递增。例如镁原子的第二电离能比第一电离能约大 1 倍，显然从带有两个正电荷(Mg^{2+})的系统中移走 1 个电子要比带一个正

电荷(Mg^+)的系统更困难。再如钠原子的第二电离能比第一电离能大数倍，这是因为第二个电子是来自 $n=2$ 的壳层而不是 $n=3$ 壳层。

电子亲和能

基态的气态原子获得 1 个电子形成稳定的－1 价气态离子时所放出的能量叫做电子亲和能(E. A.)。一般来说，电子亲和能是那些具有超过半充满的 p 轨道的元素的属性。例如：



$$Cl(g)+e \longrightarrow Cl^-(g) \qquad \Delta H=-3.61\ eV$$

氯原子的电子亲和能为 3.61 eV。本书一律采用正的电子亲和能，相当于上述过程焓变的负值，即放出一个电子的过程。

磁学性质

物体的磁学性质取决于单个原子的性质，与电子自旋产生的磁矩有关。若两个电子在同一轨道中(具有相同的 n、l 和 m_l)处于偶合状态，由它们自旋产生的磁矩彼此抵消。反之，在原子、离子或化合物中至少有一个未成对电子的轨道时，由电子产生的磁矩不能抵消，则必有净磁矩。这种有净磁矩的物质被称为顺磁性物质，它可以被磁场所吸引。通过实验测定外加磁场对待测物质的引力作用，求得磁矩数值，进而获得待测物所含的未成对电子数。不含未成对电子轨道的物质没有净磁矩，会受到外加磁场的排斥作用，称为反磁性物质。外加磁场对反磁性物质的排斥作用要比对顺磁性物质的吸引作用弱得多。

物质的磁性测量实验是获得电子在原子轨道中排列情况等信息的重要手段。在原子轨道中电子的分布原则如下：

1. 在 $l>0$ 等价轨道中，电子倾向于避免在同一轨道中配对。此原则称为 Hund 规则。它表明两个电子占据同一轨道时，电子间的静电排斥作用会使系统能量升高；只有两个电子分占等价轨道时才有利于降低系统的能量。

2. 当电子分占等价轨道时倾向于自旋平行，进而获得最大的净磁矩。

3. 根据电子层结构，可以很容易判断一个原子或离子是否是顺磁性的。当然这仅适用于处于游离态的单个原子，而不适用于凝聚态物质。例如单个铝原子有未成对电子，但众所周知金属铝是反磁性物质。

习 题 解 答

能量转换关系

8.1　将下列用波长表示的电磁波换算成频率

(a)0.10 nm；(b)5000 Å；(c)4.4 μm；(d)89 m；(e)562 nm。

解 ☞　每小题需用到基本公式，$\nu=(2.998\times10^8\ m/s)/\lambda$

(a) $\nu=\dfrac{3.0\times10^8\ m/s}{0.10\times10^{-9}\ m}=3.0\times10^{18}\ s^{-1}=3.0\times10^{18}\ Hz$

(b) $\nu=\dfrac{2.998\times10^8\ m/s}{(5000\ Å)(10^{-10}\ m/Å)}=5.996\times10^{14}\ Hz=599.6\ THz$

(c) $\nu=\dfrac{3.00\times10^8\ m/s}{4.4\times10^{-6}\ m}=6.8\times10^{13}\ Hz=68\ THz$

(d) $\nu=\dfrac{3.00\times10^8\ m/s}{89\ m}=3.4\times10^6\ Hz=3.4\ MHz$

(e) $\nu=\dfrac{2.998\times10^8\ m/s}{562\times10^{-9}\ m}=5.33\times10^{14}\ Hz=533\ THz$

8.2　(a)如果每个原子发生跃迁后都产生 1 Hz 的辐射，那么 1 mol 原子参与跃迁所引起的能量变化是多少？(b)对于任意给定的光子，求出波长(nm)与能量(eV)之间的换算关系？

解 ☞　(a)如果 N_A 个原子的每一个都发射 1 Hz 的光子，

$$\Delta E = N_A(h\nu) = (6.022\times10^{23}\ \text{mol}^{-1})(6.626\times10^{-34}\ \text{J}\cdot\text{s})(1\ \text{s}^{-1}) = 3.990\times10^{-10}\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

由于 ΔE 与 ν 存在着对应关系，因此可以把比值

$$\frac{3.990\times10^{-10}\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}{1\ \text{Hz}}$$

看作是 Hz 与 J/mol 之间的换算因数。所以 1 MHz 等于：

$$\Delta E = (10^6\ \text{Hz})(3.990\times10^{-10}\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{Hz}^{-1}) = 3.990\times10^{-4}\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(b)首先让我们利用 Planck 方程求出 1 eV 对应的频率是多少，然后再由频率求出相应的波长。

$$\nu = \frac{\varepsilon}{h} = \frac{1.6022\times10^{-19}\ \text{J}}{6.626\times10^{-34}\ \text{J}\cdot\text{s}} = 2.4180\times10^{14}\ \text{s}^{-1}$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{2.998\times10^{8}\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}}{2.4180\times10^{14}\ \text{s}^{-1}} = (1.2398\times10^{-6}\ \text{m})(10^{9}\ \text{nm/m}) = 1\,239.8\ \text{nm}$$

由于波长与能量成反比，所以波长与能量之积为

$$\lambda\varepsilon = hc = 1\,239.8\ \text{nm}\cdot\text{eV}$$

8.3　在光电效应中，吸收体每吸收一个光量子就发射一个电子。发射电子的能量应等于被吸收光子的能量减去能够引起光电效应所需的最大波长光量子对应的能量。已知引起金属铯发生光电效应的光量子的临界(最大)波长为 660 nm，若用 400 nm 的光照射铯，试计算发出的光电子的能量为多少？

解 ☞　利用 8.2(b)题的计算结果，

$$\text{电子的动能} = h\nu - h\nu_{\text{临界值}} = \frac{1\,240\ \text{nm}\cdot\text{eV}}{400\ \text{nm}} - \frac{1\,240\ \text{nm}\cdot\text{eV}}{660\ \text{nm}} = 1.22\ \text{eV}$$

此题中给出的 $\nu_0 = 660$ nm 称为铯的临阈频率。每种金属都有一固定的临阈频率 ν_0，只有当照射光的频率 $\nu > \nu_0$ 时，才有光电子产生；反之 $\nu < \nu_0$，则无论光的强度多大，照射时间多长都不会产生光电流。

8.4　已知当气态碘分子吸收波长至少为 499.5 nm 的光时离解成为单个的碘原子。如果每个 I_2 分子吸收 1 个光子，试计算在此光化学反应中离解 I_2 分子需要供给的能量是多少(kJ/mol)？

解 ☞　1mol 反应所需能量 $= N_A(h\nu) = \dfrac{N_A hc}{\lambda}$

$$= \frac{(6.022\times10^{23}\ \text{mol}^{-1})(6.626\times10^{-34}\ \text{J}\cdot\text{s})(2.998\times10^{8}\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1})}{499.5\times10^{-9}\ \text{m}}$$

$$= 239.5\ \text{kJ/mol}$$

8.5　在一个充满汞蒸气的管子中用 4.64 V 的电压加速一束电子，并有部分电子的能量被汞蒸气吸收。电子的能量变化发生在汞原子的内部，同时发射一定频率的光波。如果入射电子的全部能量都转化成光，求算发射光的波数？

解 ☞　利用 8.2(b)题的计算结果，

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{h\nu}{hc}$$

$$= \frac{4.64\ \text{eV}}{1\,240\ \text{nm}\cdot\text{eV}} = 0.003\,74\ \text{nm}^{-1} = 37\,400\ \text{cm}^{-1}$$

8.6　在电子衍射实验中，用 10 kV 的电势差加速一束电子。试求这一电子束的波长为多少？

解 ☞　利用 de Broglie 关系式，并取电子质量为 0.911×10^{-30} kg 。根据电子在电场中的势能 10 keV 全部转化为动能 $\frac{1}{2}mv^2$，可求出电子的速度。

$$\frac{1}{2}mv^2 = (10^4\text{eV})(1.602\times10^{-19}\text{J/eV})$$

$$= 1.602\times10^{-15}\text{J} = 1.602\times10^{-15}\text{kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}$$

$$v = \left(\frac{2\times1.602\times10^{-15}\text{kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}}{0.911\times10^{-30}\text{kg}}\right)^{1/2}$$

$$= (35.17\times10^{14})^{1/2}\text{m/s}$$

$$= 5.93\times10^{7}\text{m/s}$$

再由 de Broglie 关系式：

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6.63\times10^{-34}\,\mathrm{J\cdot s}}{(0.911\times10^{-30}\,\mathrm{kg})(5.93\times10^{7}\,\mathrm{m/s})}$$

$$= \frac{1.23\times10^{-11}\,\mathrm{kg\cdot m^2\cdot s^{-1}}}{\mathrm{kg\cdot m\cdot s^{-1}}} = (1.23\times10^{-11}\,\mathrm{m})(10^{9}\,\mathrm{nm/m}) = 0.0123\ \mathrm{nm}$$

上述计算结果存在微小的误差，产生误差的原因可用相对论定律给予解释，而且随着粒子的速度逐渐接近光速这种误差也将变大。例如，若按上述计算方法求算用 300 kV 电场加速的电子的速度将超过光速 c。这是一个极为荒唐的结果，因为任何粒子的速度都不能超过光速。

原子的性质和周期律

8.7 重氢(^{2}H)的 Rydberg 常数为 109 707 $\mathrm{cm^{-1}}$。试计算：(a)重氢吸收光谱中最短波长的吸收谱线？(b)重氢的电离能？(c)重氢的前三个 Bohr 轨道半径？

解 ☞ (a)最短波长的跃迁对应于最高的频率和最高的能量，它是由 $n=1$ 的最低能态(基态)到 $n=\infty$ 的最高能态的跃迁吸收。

$$\tilde{\nu} = R\left(\frac{1}{1^2}-\frac{1}{\infty^2}\right) = R = 109\ 707\ \mathrm{cm^{-1}}$$

$$\lambda = \frac{1}{109\ 707\ \mathrm{cm^{-1}}} = (0.911\ 52\times10^{-5}\,\mathrm{cm})(10^{7}\,\mathrm{nm/cm}) = 91.152\ \mathrm{nm}$$

(b)实际上，问题(a)中的电子跃迁过程就相当于处于基态的原子失去一个电子发生电离。根据 8.2(b)题的计算结果，

$$\mathrm{I.E.} = \frac{1\ 239.8\ \mathrm{nm\cdot eV}}{91.152\ \mathrm{nm}} = 13.601\ \mathrm{eV}$$

此值比 ^{1}H 的电离能计算值略大。

(c)当 $Z=1$ 时利用氢或类氢离子轨道半径公式：

$$r(n) = \frac{n^2}{Z}a_0 = n^2(5.29\times10^{-11}\,\mathrm{m})$$

所以前三个轨道半径分别为 $1a_0$、$4a_0$ 和 $9a_0$，即 0.529 Å、2.116 Å 和 4.76 Å。此题没有考虑折合质量效应，若考虑该效应，计算结果仅有 3/10 000 的调整。本题所用 a_0 是 ^{1}H 的第一 Bohr 轨道半径，完全满足代换条件。

8.8 (a)如果忽略折合质量效应，He^+ 光谱的哪种跃迁与氢原子的第一 Lyman 跃迁($n=2$ 到 $n=1$)的发射波长相同？(b)计算 He 的第二电离能？(c)求算 He^+ 的第一 Bohr 半径？

解 ☞ (a)He^+ 仅有一个电子，属于 $Z=2$ 的类氢离子，因此可以使用 Bohr 方程：

$$\tilde{\nu} = RZ^2\left(\frac{1}{n_1^2}-\frac{1}{n_2^2}\right)$$

氢原子的第一 Lyman 跃迁发射频率为

$$\tilde{\nu} = R\left(\frac{1}{1^2}-\frac{1}{2^2}\right)$$

忽略折合质量效应就相当于承认 He^+ 中 R 的取值与 ^{1}H 中的一样。Z^2 项正好由 n_1 和 n_2 均增大一倍得到补偿，

$$\tilde{\nu} = R(2^2)\left(\frac{1}{2^2}-\frac{1}{4^2}\right)$$

所以题中所求的跃迁就是从 $n=4$ 到 $n=2$ 的跃迁。

(b)He 的第二电离能与 He^+ 的第一电离能相等。将 Bohr 方程应用于基态的 He^+，其中 $Z=2$，n 。

$$\tilde{\nu} = RZ^2\left(\frac{1}{n_1^2}-\frac{1}{n_2^2}\right) = R(2)^2\left(\frac{1}{1^2}-\frac{1}{\infty^2}\right) = 4R$$

此结果是 8.7 题中重氢的 4 倍。因为 $\tilde{\nu}$ 与能量成正比，所以此题的电离能也应该是重氢的 4 倍。

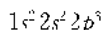
$$\mathrm{I.E.}(He^+) = 4\times\mathrm{I.E.}(^2H) = 4\times13.6\ \mathrm{eV} = 54.4\ \mathrm{eV}$$

(c)

$$r = \frac{n^2a_0}{Z} = \frac{0.529\ \text{Å}}{2} = 0.264\ \text{Å}$$

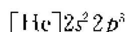
8.9 (a)写出下列原子或离子的电子排布式：N、Ar、Fe、Fe^{2+}、Pr^{3+}。(b)在这些原子或离子中含有多少未成对电子？

解 ☞　(a)N的原子序数是7。第一层(K层)最多可容纳2个电子,剩下的5个电子排布在第二层(L层)中,能量较低的s轨道排2个,其余3个排在p轨道中。电子排布式为



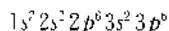
$$1s^2 2s^2 2p^3$$

通常把内层已达稀有气体的电子层结构写成"原子实",用稀有气体符号加括号来表示:



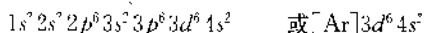
$$[He]2s^2 2p^3$$

Ar的原子序数是18。将电子按次序相继排入到K,L和M层中,



$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$$

Fe的原子序数是26。超出Ar电子层结构的电子按次序先后排入到4s和3d轨道中,直到26个电子全部排完。Fe的电子排布式为



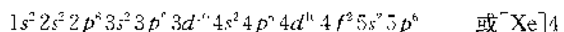
$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2 \qquad 或[Ar]3d^6 4s^2$$

Fe^{2+}有24个电子,比电中性的Fe原子少2个电子。虽然在原子序数为19和20(K和Na)的元素中4s轨道的能量比3d轨道低,但在较高核电荷情况下这一顺序发生颠倒。一般来说,具有最大主量子数的轨道上的电子最容易失去。Fe^{2+}的电子排布式为



$$[Ar]3d^6$$

Pr^{3+}有56个电子,比电中性的Pr原子少3个电子。在稀有气体Xe的电子层结构之后是第六周期,电子的充填顺序是:$6s^2$、再排1个5d、然后是4f轨道直至排满为止、再排剩下的5d,最后是6p轨道。时常会发生先填充4f轨道而不是5d,或者是先填充5d而不是6s轨道,不过对于Pr^{3+}来说这些不规则填充顺序无关紧要。按正常规则从中性原子中移走3个电子形成Pr^{3+}离子,即首先移去最外层(主量子数n最大的)电子,然后再移去次外层电子。首先移去6s电子,如果有5d电子的话,随后应移去5d电子(所以说即便是中性原子中有一个5d电子在这种情况下也是要被移去的)。Pr^{3+}的电子排布式为



$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^2 5s^2 5p^6 \qquad 或[Xe]4f^2$$

(b)在一个完全充满电子的亚层中没有未成对电子,所以无须对稀有气体电子结构进行考察。

对于N原子,2p是仅有的未充满亚层。按Hund规则3个电子应分占三个不同p轨道,所以它含有3个未成对电子。

Ar原子中没有未充满亚层,因此没有未成对电子。

Fe有6个电子处于仅有的一个未充满亚层中,在5个d轨道中有一个容纳成对的2个电子,其余4个轨道各含一个未成对的单电子。所以它含有4个未成对电子。

Fe^{2+}有4个未成对电子,理由同Fe。

Pr^{3+}有2个未成对电子,在7个可占据的f轨道中只有两个轨道各被一个电子所占据。

8.10　镍原子的电子构型为$[Ar]3d^8 4s^2$,试判断下一号元素Cu的电子构型$[Ar]3d^{10}4s$中4s电子数?

解 ☞　按常规考虑完成Cu的电子排布,应该是在它前面元素Ni的电子构型基础上再加入1个电子,由此预期应该只有9个d电子。对于原子序数为19的元素,3d亚层的能量无疑比4s高,因此钾原子有1个4s电子而没有3d电子。但是,当4s亚层填满以后,从21号元素开始填充3d亚层时,随着3d电子相继填入,3d亚层的平均能量随之降低。这是由于每填入一个电子增加一个原子序数,随之增加一个核电荷,而填入的3d电子对同层的其他3d电子的屏蔽作用较低,因此随着3d电子的填入,核对3d电子束缚增加,3d亚层能量逐步下降,以至低于4s。

若采取$[Ar]3d^{10}4s^1$电子构型,则具有一个稳定的球形对称密度分布,因为全充满或半充满亚层是稳定的。若采取$[Ar]3d^9 4s^2$电子构型,则在3d亚层中有一个"孔穴",与全充满3d电子构型相差1个电子,从而破坏了球对称性和额外的稳定化作用。综上所述,Cu的电子构型$[Ar]3d^{10}4s^1$。

8.11　已知Li和K的电离能分别为5.4 eV和4.3 eV,试估计Na的电离能?

解 ☞　Na的第一电离能应该是介于Li和K的电离能之间,通常取两者算术平均,即4.9 eV(测量值为5.1 eV)。

8.12　已知Li、Be和C的电离能分别为5.4 eV、9.3 eV和11.3 eV,试估计B的电离能?

解 ☞　一般情况下,同一周期元素的第一电离能随原子序数增加而增大。但从Li(Z=3)到Be(Z=4)增加的幅度大于Be到C(Z=6)的增加幅度,这是由于Be具有$2s^2$全充满稳定电子构型。B原子的电离能取值应是同时体现两种相反因素的结果,即一方面随Z增加而增加,另一方面因电子

填充到新的亚层使电离能有所降低。由此推测 B 的电离能要比 Be 小，事实也正是如此，B 的电离能测量值为 8.3 eV。

从 $Z=5$ 到 $Z=6$ 电离能增加了 3.0 eV，按此递增规律推算 N 的电离能应该是 14.3 eV。但由于半充满 p 亚层的额外稳定作用使 N 的电离能略高于此值，测量值为 14.5 eV。

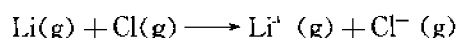
8.13 KF 是一种离子型化合物，其中 K^+ 和 F^- 具有相同的离子半径，每个均为 0.134 nm。试判断 K 和 F 共价半径的相对大小？

解 ☞　一般来说，正离子半径比它的中性原子小，负离子半径比它的中性原子大。所以，K 的共价半径要比 0.134 nm 大得多，而 F 的共价半径要比 0.134 nm 小得多。K 和 F 共价半径的测量值分别为 0.20 nm 和 0.06 nm。

8.14 P 的共价半径为 0.11nm，试判断 Cl 的共价半径？

解 ☞　P 与 Cl 处在同一周期，按正常的周期律 Cl 的半径应比 P 小。测量值为 0.10 nm。

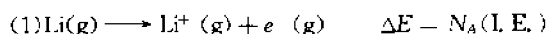
8.15 Li 的第一电离能为 5.4 eV，Cl 的电子亲和能为 3.61 eV。求算下列反应的 ΔH？



$$Li(g) + Cl(g) \longrightarrow Li^+(g) + Cl^-(g)$$

反应是在较低的压力下进行，以至于两种产物离子不再继续发生反应。

解 ☞　将总反应拆成两个半反应：



$$(1) Li(g) \longrightarrow Li^+(g) + e^-(g) \qquad \Delta E = N_A(\text{I. E.})$$



$$(2) Cl(g) + e^-(g) \longrightarrow Cl^-(g) \qquad \Delta E = N_A(-\text{E. A.})$$

虽然每个半反应中 ΔH 不等于 ΔE（相差一个 $p\Delta V$ 项），但总反应的 ΔH 与 ΔE 相等（反应前后体积变化为零）。由于 I. E. 和 E. A. 数据是以单个原子为基准的，所以在计算反应的 ΔH 时应乘上 Avogadro 常数 6.02×10^{23} 原子/mol。

$$\text{总反应 } \Delta H = \Delta E(1) + \Delta E(2) = N_A(\text{I. E.} - \text{E. A.})$$
$$= (6.02\times10^{23})(1.8\text{eV})(1.60\times10^{-19}\text{J/eV}) = 170 \text{ kJ}$$

补 充 习 题

能量转换关系

8.16 将下列电磁波的频率换算成波长（以 m 为单位）：(a) 电视台播放的低倍率信号的频率为 55 MHz，(b) 电台的调幅信号的频率为 610 kHz，(c) 一台微波炉的工作频率为 14.6 GHz。

解 ☞　(a) 5.5 m；　(b) 492 m；　(c) 0.020 5 m

8.17 金属钨的临阈频率为 260 nm。(a) 将此波长的光子能量换算成 J 或 eV？(b) 试求用波长为多少的光照射钨所产生的光电子的能量是 220 nm 光照射所得光电子能量的 2 倍？

解 ☞　(a) 7.65×10^{-19} J $=4.77$ eV；　(b) 191 nm

8.18 在测定绿色植物光合作用的量子效率实验中发现，放出 1 分子 O_2 需要 8 个量子的波长为 685 nm 的红光。已知在光合作用中每释放 1 mol O_2 平均能量储存为 469 kJ。求算此实验中能量转换效率为多少？

解 ☞　33.5%

8.19 O_2 经历光化学过程分解成为一个正常氧原子和一个能量比正常氧原子高 1.967 eV 的高能氧原子。已知 O_2 被分解成为两个正常氧原子的过程需要 498 kJ/molO_2，试求欲实现 O_2 的光化学分解所需光的最大波长为多少？

解 ☞　174 nm

8.20 染料吖啶黄素水溶液的最大吸收波长为 453 nm，它的最大荧光发射波长为 508 nm。已知荧光光量子数平均为吸收的光量子数的 53%。试利用最大吸收和发射波长数据，求算以荧光形式发射出的能量占吸收能量的百分数？

解 ☞　47%

8.21 已知钠蒸气灯光谱中的主黄线的波长为 590 nm，求算在含有钠蒸气的电子管中欲激发产生黄色辐射

谱线所需加速电势差最小应为多少？

解 ☞　2.10 V

8.22　利用本章给出的公式及相关数据，求算氢原子的第一 Bohr 轨道半径 a_0？

解 ☞　5.29×10^{-11} m

8.23　欲获得波长为 0.0256 nm 的一束电子，所需的加速电势差为多少？

解 ☞　2.30 kV

8.24　在电子自旋共振(ESR)技术中各自旋态之间的能量差很小，约为 1×10^{-4} eV 数量级，比可见光(约为 3 eV)还要小。求 ESR 技术中所涉及电磁波的波长为多少(提示：参考 8.16 题的解法)？

解 ☞　0.012 m，处于微波区

8.25　欲获得波长为 0.0050 nm 的一束质子，所需的加速电势差为多少？

解 ☞　33 V

原子的性质和周期律

8.26　所有原子序数 Z 为奇数的原子一定至少含有一个未成对电子，试说明原子序数为偶数的原子能含有未成对电子吗？如果答案是肯定的，请在前三个周期的元素中找出例证。

解 ☞　可以，C、O、Si 和 S

8.27　在第一过渡系元素($Z=21\sim30$)中哪些原子是反磁性的？写出它们的电子构型。

解 ☞　只有 Zn 一个元素，$[Ar]3d^{10}4s^2$

8.28　Cr 的电子构型不服从 Aufbau 电子排布原理，试推断 Cr 实际的电子构型，并解释这种异常现象。

解 ☞　Cr 实际的电子构型为$[Ar]3d^5 4s^1$。按照 Aufbau 原理 Cr 的价电子构型应该是 $3d^4 4s^2$，将 s 轨道的一个电子填入 d 轨道，可形成球形对称的半充满电子构型，从而获得额外的稳定化能。

8.29　负离子的电子构型仍然遵循 Aufbau 原理，试写出 H^-、N^{3-}、F^- 和 S^{2-} 的电子构型？

解 ☞　H^-：$1s^2$ 或$[He]$；　N^{3-}：$[Ne]$；　F^-：$[Ne]$；　S^{2-}：$[Ar]$

8.30　Li^{2+} 的 Rydberg 常数等于 109 729 cm^{-1}。(a)计算在常温下(指所有的离子均处于基态)Li^{2+} 的吸收光谱的长波一侧的极限是多少？(b)在可见光区(400～750 nm)Li^{2+} 光谱中波长最短的发射谱线是哪条？(c)计算基态 Li^{2+} 的轨道半径？(d)计算 Li^{2+} 的电离能？

解 ☞　(a)13.5 nm；　(b)415.4 nm ($n=8\rightarrow n=5$)；　(c)0.176 Å；　(d)122.4 eV

8.31　由实验测得 Li 的第一电离能为 5.363 eV。假设被电离的 L 层($n=2$)电子是处于有效核电荷 $Z_{有效}$ 的中心力场中，求 $Z_{有效}$ 等于多少？

解 ☞　$Z_{有效}=1.26$。每个电子都是在核和其余电子所构成的平均势场中运动，核对这个电子的吸引力由于其余电子的排斥作用而被减弱，就好像核电荷由原来的 Z 变成了 $Z_{有效}=Z-\sigma$，$Z_{有效}$ 和 σ 分别称为有效核电荷和屏蔽常数。不同轨道上的电子其 σ 值不同。两个 1s 电子的 σ 值和为 1.74，所以 $Z_{有效}=3-1.74=1.26$。

8.32　写出 Ni^{2+}、Re^{3+} 和 Ho^{3+} 的电子排布式，并判断这些离子中的未成对电子数是多少？

解 ☞　Ni^{2+}：$[Ar]3d^8$，含 2 个未成对电子；Re^{3+}：$[Xe]4f^{14}5d^4$，含 4 个未成对电子；Ho^{3+}：$[Xe]4f^{10}$，含 4 个未成对电子。

8.33　最先出现 g 亚层的是哪一主层，写出它的 n 值和代表符号？如果你的答案是正确的，你将会看到 2/3 的已知元素在此层填有电子，试说明为什么没有 g 电子？

解 ☞　$n=5$(符号为 O)时，允许的最大 $l=4$(符号为 g)。按 Aufbau 原理，g 轨道的能量太高，以至于不能接纳任何电子。

8.34　如果 Rn 的下一个稀有气体元素是能够稳定存在或可被人工制造的，并假设处于基态的此元素的 9 个 g 轨道仍然没有被电子占据，试推断它的原子序数？

解 ☞　118

8.35　在绝大多数化合物中镧系元素是以 +3 价态存在的，但有时在少数几种离子型化合物中也能发现

Ce^{4+} 和 Eu^{2+}，试用价电子构型解释这些离子的变价行为？

解 ☞　Ce^{4+} 具有稀有气体 Xe 的稳定电子构型；Eu^{2+} 含有 61 个电子，电子构型为[Xe]$4f^7$，具有稳定的半充满结构。

8.36　对于气相反应 $K+F \longrightarrow K^+ + F^-$，如果控制反应条件使生成的正负离子不再进一步化合，则过程的 $\Delta H = 91$ kJ。已知 K 的电离能为 4.34 eV，求 F^- 的电子亲和能为多少？

解 ☞　3.40 eV

8.37　S^{2-} 和 Te^{2-} 的离子半径分别为 1.84 和 2.21 Å。试估计 Se^{2-} 和 P^{3-} 的离子半径？

解 ☞　因为 Se 处于 S 和 Te 之间，所以它的半径也应介于 S 和 Te 之间，测量值为 1.98 Å；P 与 S 同周期且原子序数比 S 少 1，因此它的半径应略大于 S，测量值为 2.12 Å。

8.38　已知 S 和 Cl 的 van der Waals 半径分别为 1.85 和 1.80 Å，试推断 Ar 的 van der Waals 半径？

解 ☞　因为同周期元素从左至右半径递减，所以 Ar 的 van der Waals 半径应小于 1.80 Å，测量值为 1.54 Å。

8.39　已知 C 的第一电离能为 11.2 eV，试判断 Si 的第一电离能是大于还是小于 11.2 eV？

解 ☞　小于 11.2 eV，由于 Si 的原子半径较大。测量值为 8.1 eV。

8.40　已知 Al、Si 和 S 的第一电离能分别为 6.0、8.1 和 10.3 eV，试判断 P 的第一电离能？

解 ☞　仅根据 P 处于 Si 和 S 之间，可判断它的第一电离能也应介于 S 和 Si 之间，大约取 9.[illegible] V。但是 P 具有半充满稳定构型，从这种稳定构型中移走一个电子显然需要更高的能量，另一方面，S 失去一个电子后达到半充满稳定构型，因此 S 更容易失去一个电子。综上所述，可预期 P 的第一电离能有可能比 S 大。测量值为 10.9 eV。

8.41　为了合成超重元素，人们尝试用重离子轰击锕系元素。在 20 世纪 70 年代初第 104 号和 105 号元素还没有被合成出来之前，某些研究者就已把这两种元素分别称为类铪和类钽。试说明命名的依据是什么？

解 ☞　门捷列夫曾使用 *eka*（是梵文第一的意思）前缀来命名他预期存在的元素，具体方法是将与预期的新元素同族的已知元素的名字前加上前缀 *eka* 就是新元素的名字。例如当初被门捷列夫称为类硼（*eka*-boron）、类铝（*eka*-aluminum）和类硅（*eka*-silicon）的元素分别是后来发现和证实的钪、镓和锗等元素。104 号和 105 号元素被预期分别具有 Hf 和 Ta 的价电子构型，因此在发现之前取名为类铪和类钽。

第9章 化学键和分子结构

化合物的化学式不可随意表示，比方说 NaCl 不应写成 $NaCl_2$，CaF_2 也不应写成 CaF。此外，同一种元素可以形成两种或更多种化合物，比如：Cu_2O 和 CuO，N_2O、NO 和 NO_2。离子型化合物的化学式可以通过电中性原理确定其正、负离子的相对数量。共价型化合物或多原子离子(如 NO_2^-)是通过共价键形成的(如共享电子)。共价键理论是一个较为复杂的理论系统，本书与许多基础化学教材一样，只重点介绍其中最简单的 Lewis 结构模型。

离子化合物

离子键是一种具有相反电荷的粒子(或称为离子)之间的化合。理论上，离子键的本质是任意两个带电粒子之间的静电引力作用。基本离子的电荷可以通过原子的电子构型加以理解。例如，与稀有气体元素的原子序数相差 2 或 3 以内的元素倾向于形成离子型化合物。在离子型化合物中包含一个阳离子(正离子)和一个阴离子(负离子)，它们均分别与各自相邻的稀有气体元素具有相同电子数和电子构型。

例 1 如何表达氧化锂的实验式？锂失去一个电子达到氦的电子层结构，形成锂离子 Li^+，氧获得两个电子达到氖的电子层结构，形成氧离子 O^{2-}。为了保证分子的电中性，该化合物的实验式一定是 Li_2O。

对于镧系和锕系等过渡金属元素虽然没有这样简单的规律，但只要我们把握住离子带电这一化学事实，仍然可以根据化合物电中性的原理很容易地写出这些离子化合物的实验式。

在化合物中正离子就用元素的名称简单命名，例如 Ca^{2+} 就叫做钙离子。单原子负离子通过在其元素名称后加"化" 进行命名，例如氯化、硫化等等。如果某一金属离子具有多种价态，则以罗马数字形式在金属名称后标注相应的电荷数并用括号括起。

例 2 试给两个铅的氧化物 PbO 和 PbO_2 命名？因为 O 的化合价是 -2，在两个化学式中铅的化合价分别是 +2 和 +4。因此，它们的命名分别为氧化铅(Ⅱ)和氧化铅(Ⅳ)。在旧的命名系统中，这两个化合物分别被命名为氧化亚铅和氧化铅。

表 9-1 给出了一些常见的多原子离子的化学式、名称及电荷数，请读者加以记忆。

尽管无法给出严格和快捷的判定规则，但下面的原则还是很有用的：金属与非金属形成的化合物倾向于离子性；非金属与非金属形成的化合物偏向于共价性。如果一些不确定的物质已知其物理性质是硬、脆和有较高的溶解度，那么该化合物一般为离子化合物；常见的液体或气体一般是共价化合物。具有中间性质的化合物较难划分，在有些教材中介绍了更为详细的规律对其进行判定，比如根据电负性的差异来判定一化合物是离子型还是共价型。

表 9-1 常见多原子离子

离 子	名 称	离 子	名 称
NH_4^+	铵离子	SO_4^{2-}	硫酸根
OH^-	氢氧根	SO_3^{2}	亚硫酸根
CO_3^{2-}	碳酸根	HSO_4^-	硫酸氢根
HCO_3^-	碳酸氢根	ClO_4	高氯酸根
CN	氰酸根	ClO_3^-	氯酸根
$C_2H_3O_2^-$	乙酸根	ClO_2^-	亚氯酸根
O_2^{2-}	双氧根	ClO^-	次氯酸根
NO_3^-	硝酸根	CrO_4^{2-}	铬酸根
NO_2^-	亚硝酸根	$Cr_2O_7^{2-}$	重铬酸根
PO_4^{3-}	磷酸根	MnO_4^-	高锰酸根

对复杂的含氧负离子命名时，通常使用不同的前缀。某酸用来命名最常见或最稳定的含氧负离子；亚某酸用来命名相对某酸含较少氧的负离子；高某酸用来命名比某酸含更多氧的负离子；次某酸用来命名比亚某酸含更少氧的负离子。

共价键

共价键的本质是成键原子间共享两个或两个以上成键电子，它与成键电子的离域行为有关，因为它们已不再为哪个原子所专有。成键电子的这种离域运动范围要比它们在单个原子状态下所占据的空间大。在共价键中，电子的共用使成键原子之间的距离比未成键时更近。例如 H_2 分子中两个氢核的距离是 74 pm，而两个氢原子的 van der Waals 半径是 240 pm

同时，能量变化也反映出原子间的键合使它们变得更接近。一对成键原子的能量要低于没有成键时各原子能量的总和。键能就是指这个能量的降低值。从另一个角度看，键能(E)是将一个化学键断裂成两个非键碎片所需的能量。成键是放热过程，断键是吸热过程。室温下，前三个周期元素形成一个单键所需的能量为 150 kJ/mol～550 kJ/mol。

共价单键的另一个重要特征是成键电子的自旋在键合过程中由不成对变为成对。

价键理论

在共价化合物中，除了第一周期的 H 原子有两个电子外，其他每个成键原子的外层都有八个电子。因此许多共价化合物，尤其是前几个周期元素所组成的共价化合物，都会形成八隅体结构。共享电子是成键电子，被算入每个成键原子的八隅体结构中(或氢的二隅体)。一个共价单键包含一对共享电子，双键有两对共享电子，叁键有三对共享电子。多重键的键距比单键短，键能也比单键大。

图 9－1 给出的结构式描述了共价分子或离子团中共价电子的分配情况。这些结构式展示的并不是 CH_3Cl、NH_3、NH_4^+ 在三维空间上的实际键角，仅是表示出不同原子间的共价键数。在这些 Lewis 结构式中，原子间的短线代表一对共享电子，黑点代表未参与成键的非键电子，双平行线表示双键，三平行线表示叁键。在这样的分子结构式中，电子总数等于各个组成原子处于自由状态时价电子数之和：在自由原子中，H 有 1 个价电子，C 有 4 个价电子，N 有 5 个价电子，O 有 6 个价电子，Cl 有 7 个价电子。对于离子团结构而言，每一个负电荷都会使整个离子增加一个电子数，如 OH^-；每一个正电荷都会使整个离子的电子数减少一个，如 NH_4^+。原子所共享的电子对数被称作它的共价。

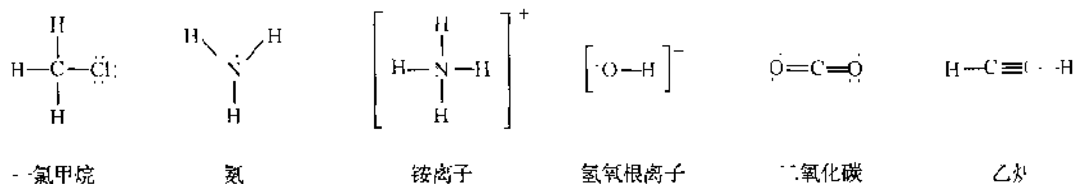


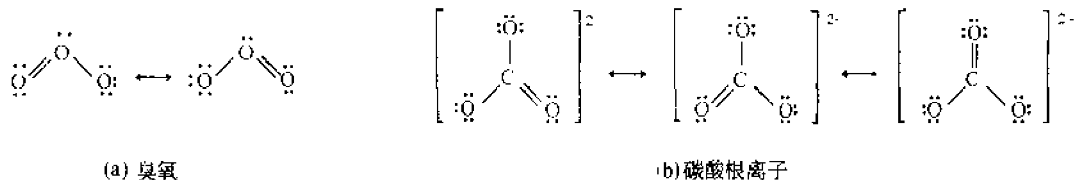
图 9－1 某些共价分子或离子团的 Lewis 结构式

氢原子的共价总是 1；氧为 1 或 2；碳在所有稳定化合物中为 4。因此，每一个 C 都被认为或形成 4 个单键，或形成一个双键和两个单键，或形成两个双键，或形成一个单键和一个叁键。尽管八隅体规则不是化学键合的严格定义，但所有 C、N、O、F 化合物结构均服从这一规则。不过，八隅体规则不适用第三周期及更高的周期中的元素。

共振

有时，一个化学式可以写出几个 Lewis 结构，而且这几个结构式是等价的。在这种情况下，仅用一个结构式是不足以表达该物质结构的，所有的结构式都应被表述。正确的结构是几个结构式的共振杂化。

例 3 实验证明臭氧两个端氧是等价的。因此，它们相对中心氧原子是等距的。如果仅取图 9-2(a)共振图中的一个表述臭氧的结构，它将表明通过双键与中心原子连接的氧原子比通过单键与中心原子连接的氧原子具有更强的键合力，而且离中心原子更近。臭氧的共振结构图表明与中心氧原子相连的两个端氧原子具有相同的键合能力。同样，在图 9-2(b)中，碳酸根的三个共振图可以说明三个氧原子对于中心碳原子是等价的。



(a) 臭氧　　(b)碳酸根离子

图 9-2 臭氧分子(a)和碳酸根离子(b)的共振结构图

与 Lewis 结构式相比，共振结构式表示的物质结构具有更大的总键合能。这个额外的能量被称作共振能。用同样的原理可以解释，原子成键过程中的离域主要是由共价键的键能决定的。例如，臭氧结构式中双键的第二对电子在 3 个氧原子周围产生离域就是共振结构造成的。通过使用两个或更多的共振结构，可以克服单一价键结构无法表示离域的缺点。

形式电荷

虽然总的来说分子是显电中性的，但我们更想知道在组成分子的离子中是否存在着代数和为零的局部电荷。对单个离子而言，这个代数和就是它的电荷数。在分子或离子的电荷分配中，共价键中的共享电子在两个成键原子间是任意等分的。而原子的非键电子仅为该原子所有。分子中每一个原子都具有形式电荷，它的数值等于该原子处于电中性的自由状态时所拥有的价电子数减去它在该分子结构中的价电子数。在结构图中，原子的旁边可以写上它的形式电荷数。

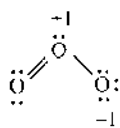


图 9-3 臭氧分子的共振结构式之一

例 4 图 9-3 给出的是臭氧分子的两个共振结构式之一，中心氧原子有 5 个电子(一对孤对电子，三个成键电子)。该氧原子与自由氧原子相比少了一个电子，因此它的形式电荷为+1。与中心氧原子用单键连接的端氧原子的电子数为 7(6 个非键电子，1 个成键单子)，比自由氧原子多了一个电子，因此它的形式电荷为−1。而另一个氧原子的电子数为 6，所以它没有形式电荷。

而在 Lewis 结构中，中心氧原子也显正电性，右下方的氧原子显负电性。因此可以料想，在一个实际的臭氧分子中，由于电荷的不等分配使分子的顶端显正性，而在两个端氧原子的底部显负性。分子的偶极矩可以证明以上结论(参见下文)。

在选择用共振结构中哪一个 Lewis 结构来表示分子结构时，应遵循这样一条原则：使形式电荷的分离达到最小的为理想的分子结构。而且在这种结构中要尽量避免形式电荷大于 1 的原子存在，同时也要避免相邻的原子具有同号形式电荷的结构存在。

偶极矩和电负性

一些经验方法可以为分子中电荷的实际分配情况提供信息(不同于形式电荷的随意分配)。偶极矩就是其中之一。电偶极子是中性物质，它由数值为 q 的正电荷及等电量的独立负电荷组成。如果把极性分子视为一个电偶极子，那么分子极性大小就可以用电偶极矩(简称偶极矩)来表征。若电偶极子的正、负电荷中心所带的电量为 q，距离为 l，两者之积就称为偶极矩，

$$\mu = q \cdot l$$

在一个共价双原子分子中，如果共价电子被平均分配给两个原子，那么它的偶极矩为零。

X_2 型双原子分子就属于这种情况。更多的双原子分子是 XY 型，在这两个不同的原子间存在着偶极矩。这可以解释为其中一个原子(Y)比另一个原子(X)有更强的吸引共享电子能力，也就是说 Y 比 X 的电负性大。电负性是原子的又一个性质。通常，有较高电离能或强吸引电子能力的原子具有较大的电负性。下列是按照电负性递减顺序排列的一些重要元素：

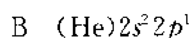


$$F > O > N \approx Cl$$

C 的电负性略大于 H。金属的电负性小于非金属。

杂化轨道

往各原子轨道上分配电子与处于基态的单个自由原子的电子分布模式有关(参见第 8 章)。下面是第二周期元素的基态电子构型：



$\underline{B}$　$(He)2s^2 2p^1$



$\underline{C}$　$(He)2s^2 2p^2$



$\underline{N}$　$(He)2s^2 2p^3$



$\underline{O}$　$(He)2s^2 2p^4$

因为每一个成键原子的未成对电子都参与共价键的形成，可以推测元素的最大化合价就是它的未成对电子数。因此，B、C、N 和 O 的最大共价数分别是 1、2、3 和 2。这一推测与大多数化合物和配离子中 3 价 N 和 2 价 O 相符(例如 NH_3 和 NO_3^-，再如 H_2O、CH_3OH、HOOH 等)，但与常见化合物中的三价 B、四价 C 和少数四价 N 相悖(例如 BF_3、CH_4、CCl_4、CH_3OH、NH_4^+ 等)。

在化合物形成之前，电子被重新排列到一个高于基态的能级中。这就可以解释为什么 B 和 C 的共价比预测的高。比如，B 要是采取$(He)2s^1 2p^2$ 结构，它就有 3 个未成对电子可以用来形成 3 个共价键。如果硼原子能够获得从基态被激发所需的能量，它就可以采取这种激发态(成键前的预备状态)。从基态变为激发态所需的能量，可由额外多形成两个共价键而多放出的能量得到补偿。同样，如果 C 原子的一个 2*s* 电子被激发到 2*p* 轨道上所需的能量，可以被额外形成的两个共价键多放出的能量补偿，则在成键之前 C 原子也可以采取$(He)2s^1 2p^3$ 激发态构型。

上面仅是解释了碳和硼的共价键数，并未对这些键的等价性作出说明。*s* 和 *p* 轨道在空间性质及能量上的差异使它们的成键行为应该有所不同(见图 8－2)，例如键能、键长和键角等。但实验表明，BF_3 中的 3 个键是等价的，任意两键间的键角相等，3 个氟原子位于以硼原子为中心的等边三角形的 3 个顶点。同样，在 CH_4 结构中的 4 个键是等价的，任意两键间的键角相等，4 个氢原子位于正四面体的 4 个顶点，碳原子位于正四面体的中心(见图 9－4)。

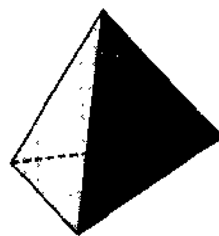


图 9－4　甲烷分子结构示意图

Linus Pauling 于 1935 年首先提出了原子轨道杂化理论，进而圆满地解释了 BF_3 和 CH_4 及类似化合物中价键等价性现象。Pauling 指出，为了与周围原子键合，某原子的 *s* 和 *p* 轨道可以最大限度地进行混合或杂化。杂化轨道的数学表达式是由 *s* 轨道和 *p* 轨道数学表达式的简单线性组合而得到。杂化轨道的几何形状也是用 *s* 轨道和 *p* 轨道的图形的叠加来描述。当一个 *s* 轨道与 3 个 *p* 轨道杂化时，在某一方向会出现一个电子出现概率最大的区域，以便在该方向上更有效地形成共价键，4 个 sp^3 杂化轨道指向正四面体的 4 个顶点。正四面体中心与顶点相连的任意两线间夹角都是 109°28′(见习题 9.18)。第 IVA 元素组成的许多化合物如 CH_4、CCl_4 和 SiF_4 等都属于这种情况。

一个 *s* 轨道与两个 *p* 轨道杂化形成一组 3 个 sp^2 杂化轨道，3 个 sp^2 杂化轨道处在同一个平面上，各自沿平面三角形的 3 个顶角伸展，彼此形成 120°键角。BF_3 就是这种情况。C_2H_4 的键角接近 120°，它的每一个碳原子都采取 sp^2 杂化(见图 9－5)。还有两种重要的杂化轨道类型是 *sp* 和 d^2sp^3。前者是直线型杂化轨道，两个轨道彼此成 180°，C_2H_2 和处于高温下的

$BeCl_2$ 都是这种键型(图 9－6)；在后者中的 6 个 d^2sp^3 杂化轨道分别指向正八面体的顶点，SF_6 和许多配位化合物都属于这种键型(图 9－7)。

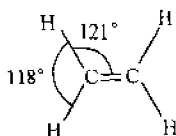


图 9－5　C_2H_4 分子结构示意图

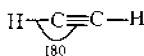


图 9－6　C_2H_2 分子结构示意图

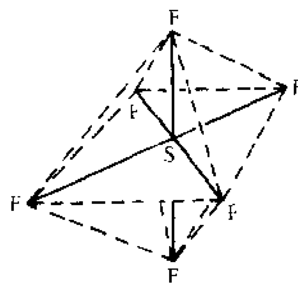


图 9－7　SF　子结构示意图

分子轨道理论简介

在价键理论的 Lewis 结构式中，价电子或以孤对电子形式被束缚在某个原子上，或以共享电子的形式分配给原子间的价键。分子轨道理论的观点则与此相反，它认为在分子中电子不再是属于哪个特定的原子，而是分布在分子轨道(MO)上，在遍及分子的整个范围内运动。Schrodinger 方程把体现微观粒子的粒子性(质量、能量和坐标等)和波动性(波函数)有机地融合在一起，更真实地描述了一定数量电子在原子核周围各个位置的可能分布情况。通过求解 Schrodinger 方程得到的波函数就是原子轨道(AO)。分子轨道的波函数也是 Schrödinger 方程的解，可以通过分子中原子的原子轨道线性组合而求得。以下是分子轨道理论的基本要点：

1. 组合得到的分子轨道总数等于参与组成的原子轨道数之和。

2. 根据电子只能有两种自旋方向以及 Pauli 不相容原理，每个分子轨道可以有 0，1 或 2 个电子。

3. 当同时存在几个具有相等或近于相等能量的分子轨道时，电子倾向于分占这些轨道以使未成对的自旋电子数达到最大。能级越接近，这种趋势越强。

4. 在单个原子中，轨道的方向只是原子自身行为的属性，而在分子或配合物离子中，轨道方向受其邻近的原子相对位置的影响。

5. 具有相同或相近能量的原子轨道最容易线性组合成分子轨道。

6. 在双原子分子中，如果以核心连线为对称轴，则组成分子轨道的两个原子轨道具有相同的对称性。如果是由 3 个或超过 3 个原子组成的分子轨道，则有更为复杂的对称原则要加以考虑，包括被扩延的核结构的对称性。

7. 原子轨道线性组合成分子轨道后，有些分子轨道在两原子核之间的区域电子出现的概率明显增大，使电子获得额外的稳定性，称为成键分子轨道，简称成键轨道；另一些分子轨道在两原子核之间的区域电子出现的概率很小，甚至为零，称为反键分子轨道，简称反键轨道。当成键轨道中的电子数多于反键轨道中的电子数时，化学键可以稳定存在。同样，超过两个原子组成的分子轨道将服从于更为复杂的原则。

分子轨道的取向性也是由其量子数决定，就好像是原子轨道的伸展方向是由量子数 l 和 m_l 决定一样。原子轨道常以拉丁字母 s、p、d 和 f 等表示，而分子轨道则是用希腊字母 σ、π 和 δ 等符号来标记在键轴方向上角动量分量的大小。本书仅考虑 σ 轨道和 π 轨道。σ 轨道包括成键和反键两种轨道(见图 9－8)，成键轨道在两原子核间有一个电子重叠区域或者说是电子出现概率很大的区域，其能量低于相应的原子轨道的能量。而反键轨道有一个垂直于键轴的节面或者说是电子出现概率为零的区域，它的能量高于相应的原子轨道的能量。

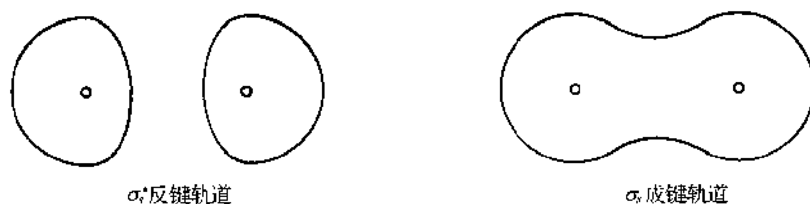


图 9-8　反键 σ^* 轨道和成键 σ 轨道图示

如果键轴与 x 坐标轴重合，则 σ 键可由 s、p_x、$d_{x^2-y^2}$ 或沿 x 轴指向的杂化轨道中的任意两种原子轨道组成，这些轨道沿 x 轴都存在一个电子高概率密度区，并以 x 轴为中心呈圆柱形对称。如果键轴与 z 轴重合，σ 键可由 s、p_z、d_{z^2} 或相应的杂化轨道组成。如果键轴与 y 轴重合，组成 σ 键的原子轨道可以是 s、p_y、$d_{x^2-y^2}$ 以及相应的杂化轨道。

如果选 x 轴方向为键轴，两个垂直于键轴的 p_y 轨道沿键轴方向以"肩并肩"的方式叠合，由这种方式产生的分子轨道称为 π 轨道。π 轨道在通过键轴且垂直 y 轴的平面上出现电子的概率为零，而在平面的上方和下方出现的概率最大；π 轨道也可由 p_z 原子轨道组成，此时在 xy 平面的上方和下方出现最大概率。π 轨道也有成键轨道和反键轨道，如图 9-9 所示。π 轨道可以由一个 d_{xy} 轨道与一个 p_y 轨道组合而成，也可以由一个 d_{xz} 和一个 p_z 组合而成。

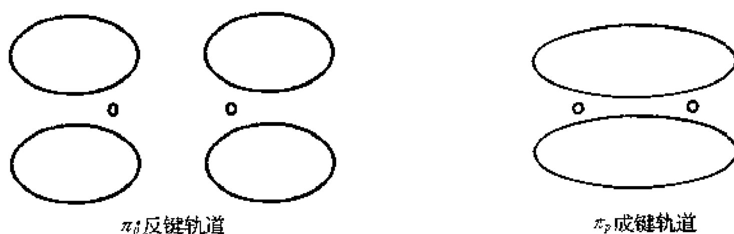


图 9-9　反键 π^* 轨道和成键 π 轨道图示

由于下列原因之一使得某些原子轨道不能与其他原子轨道发生作用，这种未参与成键的原子轨道称为非键轨道。

1. 两个原子距离太远，无法形成理想的轨道重叠（例如它的周围没有相邻原子）。

2. 非键轨道与相邻原子的轨道能量差较大（例如在 HCl 中，Cl 的 3s 轨道能量要比 H 的 1s 轨道能量高得多）。

3. 非键轨道是处于原子内层轨道，因而无法与邻近原子轨道重叠。

4. 非键轨道与相邻原子轨道没有相匹配的对称性。

非键轨道的能量与它在单个原子中所具有的能量相同。占据这种轨道的电子如同 Lewis 结构式中的未共享电子（或称孤对电子）。

就像在电子填入原子轨道时要遵循 Aufbau 原理一样，分子轨道也有填充规则。在同核双原子分子中，分子轨道的填充顺序如下，其中以 x 为键轴：

$$\sigma_s < \sigma_s^* < \pi_y = \pi_z < \sigma_{p_x} < \pi_y^* = \pi_z^* < \sigma_{p_x}^*$$

对于异核双原子分子这个顺序可能发生变化，而且当以上各个轨道均为半充满时这个顺序也不适用同核双原子分子。

在分子轨道理论中提出了键级的概念，它的定义是：在双原子分子中，键级等于成键轨道上的电子数与反键轨道上的电子数之差的一半。之所以选用"一半"是为了符合电子对概念并使键级与价键理论中的各种情况保持一致：单键的键级为 1，双键键极为 2，叁键键级为 3，有一些键级为小数。显然，键级愈大，键愈牢固，分子也愈稳定。

π 键和多中心 π 键

下面是对乙烯(C_2H_4)成键情况的解释。以两个碳原子为中心的 5 个 σ 轨道组成了乙烯的基本骨架。其中 4 个 σ 轨道是由氢原子的 1s 轨道和碳原子的 sp^2 轨道组成，另一个由两个碳原子的 sp^2 轨道组成。双中心 σ 轨道键合成的分子轨道可以延展至整个分子骨架结构(图 9－10 中用浅色阴影表示)，因为它们的电子密度是集中在两碳原子核心连线的方向，所以被称为 σ－型分子轨道。如果把每一个 $H_2C—C$ 基团确定在 xy 平面上，那么 p_x 和 p_y 原子轨道就被用来形成 sp^2 杂化轨道。而两个碳原子的 p_z 轨道用于形成 π_z 轨道。如图 9－10 所示，虚线即为 π_z 轨道，它表示深色阴影轨道的重叠。在 5 个 σ 轨道被填满之后，剩下的电子对(在两个碳原子和 4 个氢原子中，总共有 12 个价电子)进入 π_z 轨道。两个碳原子的键合一部分是由 σ－型分子轨道上的电子提供，这等同于两个碳原子以单键结合(严格讲还要加上每个碳与 3 个氢的 σ 键合效应)；另一部分是 π_z 轨道电子形成的双键效应。由于形成的 π 键不能自由旋转，使得碳碳双键相连结的两原子也不能自由旋转，并保证 C_2H_4 中的 6 个原子共面。

在乙炔 C_2H_2 中，包含三个 σ 键的 σ－型分子骨架(图 9－11 中浅色阴影部分)，是由氢原子的 1s 轨道和碳原子的 sp 杂化轨道构成，s 与 p_x 两原子轨道是沿着 x 轴方向形成杂化轨道。此外，每个碳原子还各有两个相互垂直的 p 轨道(p_y 和 p_z)，不同的碳原子的 p 轨道又是相互平行的，因此一个碳原子的两个 p 轨道与另一个碳原子的两个 p 轨道可以肩并肩地形成两个碳碳 π 键(π_y 与 π_z 轨道，在图 9－11 中用虚线连接深色阴影部分表示)。该结构中的 10 个价电子(每个氢提供 1 个，每个碳原子提供 4 个)填充到三个 σ 轨道、π_y 和 π_z 轨道中。两个碳原子被一个 σ 键和两个 π 键结合在一起，就相当于价键理论中的碳碳三重键(见图 9－6)。

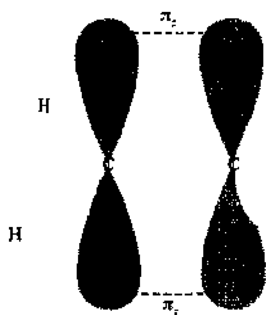


图 9－10　乙烯分子

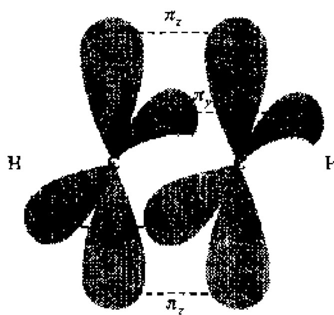


图 9－11　乙炔分子

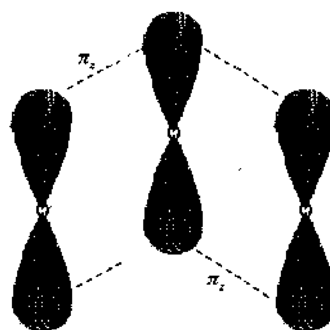


图 9－12　臭氧分子

在臭氧分子 O_3 中，首先原子在 xy 平面内通过 σ 键连接成 σ－型分子骨架(图 9－12 中浅色阴影部分)。σ 键中的电子沿两个相邻氧原子的连线平行分布。3 个氧原子的 p_z 轨道相对整个臭氧分子所在的平面有相同的对称性，能够形成 π 键轨道。中心氧原子的 p_z 轨道与两端氧原子的 p_z 轨道相互重叠，导致分子的成键轨道 π 和反键轨道 π^* 离域到整个臭氧分子的各个原子上。O_3 中的 π 轨道被两个电子占据，这两个电子可以在三个氧原子间移动，并在分子的两侧有相同的出现概率。由此可见，分子轨道理论所描述的正是前面介绍的共振结构式的概念，同时也从更高层次解释了八隅体规则。在臭氧分子中，非成键 π 轨道也被占据。在图 9－12中，连接深色阴影部分的虚线表示被占据的 π 轨道。

多个中心 π 轨道被归纳到分子轨道理论中，它的大多数结构必须使用价键理论中的共振结构加以解释。例如像 $C_{40}H_{56}$共面长链状分子和 $C_{10}H_8$ 共面环状分子，它们的每一个 π 轨道都会离域到每个 C 原子上。除了两端原子外，任何 C 原子的 p_z 轨道都同 2 或 3 个与其相连的 C 原子的轨道发生重叠，以形成长链或环形分子。

分子形状

键长

如果键级相同(单键,双键,叁键),一对给定原子之间的键长在任何化合物中都近似相等。如果假设一个单键的键长即为两个成键原子的半径之和,那么通过表 9－2 可以快速而准确地得出一个化合物的键长。

表 9－2　单键共价半径

元素	共价半径(pm)	元素	共价半径(pm)
C	77	O	66
Si	117	S	104
N	70	F	64
P	110	Cl	99
Sb	141	I	133

通过准确计算 $H_3C—CH_3$ 键长为 154 pm,$H_2C=CH_2$ 为 133 pm,HC≡CH 为 120 pm,由此我们可以得出以下结论:对于给定的两个原子间,双键比单键短 21 pm,叁键比单键短 34 pm。一个共振结构式的键长介于单个共振结构式的键长值之间;多中心 π 轨道的键长介于无 π 轨道时的键长和双中心 π 键的键长之间。表 9－3 列出了一些规则的应用实例。

表 9－3　理论计算键长与实测键长的比较

物　质	键	理论计算长度	实测长度
CH_3Cl	C—Cl	$r_C+r_{Cl}=77+99=176$ pm	177 pm
$(CH_3)_2O$	C—O	$r_C+r_O=77+66=143$ pm	143 pm
H_2CO	C=O	$r_C+r_O-21=143-21=122$ pm	122 pm
ICN	C≡N	$r_C+r_N-34=77+70-34=113$ pm	116 pm

VSEPR 键角

Lewis 结构的建立比较成功地说明了共价键的方向性,并可以十分准确地预测分子的空间构型和键角。价层电子对互斥理论(简称 VSEPR 理论)认为,在一个共价分子中,中心原子周围电子对的排布是要使得它们本身之间的静电斥力为最小。VSEPR 数是中心原子价电子层的轨道数,因为每一个轨道都被两个电子占据,所以 VSEPR 数就是价电子对数(包括参与成键的电子和非键合的孤对电子)。根据电子对的互斥作用推断分子的最理想的价电子对的几何结构和键角。例如 VSEPR 数为 2 时,呈直线形;VSEPR 数为 3 时,呈平面三角形;VSEPR 数为 4 时,呈四面体形;VSEPR 数为 5 时,呈三角双锥形;VSEPR 数为 6 时,呈八面体形等等。应当指出分子的几何构型取决于成键电子对的形状,所以分子的几何构型与价电子对的几何构型不一定完全一致。

VESPR 理论是一种非常简单的计算方法,它不要求对轨道有精确的定义。而使用杂化轨道方法虽然也可得出同样的键角,但却需要用较为规范的数学方法对键合过程进行处理。表 9－4 列出了 VESEPR 数、相应的键角和杂化轨道。

表 9－4　与 VESEPR 数相对应的键角和杂化轨道

VSEPR 数	正常键角	杂化轨道结构
2	180°	sp
3	120°	sp^2
4	109°28′	sp^3
5	90°,120°,180°	dsp^3
6	90°,180°	d^2sp^3

因为孤对电子间存在更强的排斥力,它将使上面得出的键角值发生偏离。例如,CH_4、$:NH_3$ 和 $H\ddot{O}H$ 的VSEPR值都是 4,但 CH_4 的 HCH 键角是标准的正四面体角(109°28′),而 $:NH_3$ 的 HNH 键则由于孤对电子的存在变为 107°,$H\ddot{O}H$ 的两个孤对电子使 HOH 键角进一步减小为 104.5°。双键同样也存在排斥力,它将轻微地压缩相邻的价键。如果中心原子周围的不同原子在大小上有很大差异,同样也会使分子构型发生畸变。

配位化合物

成键的电子对并不总是分别来自两个成键原子，这可以通过给 NH_3 添加一个质子形成 NH_4^+ 加以例证。图 9-13 给出了 NH_3 和 NH_4^+ 的 Lewis 结构：在 NH_4^+ 中 H^+ 没有电子称为中心离子，而 :NH_3 有一孤对电子称为配体。这一类型的键通常被称作配位共价键，但它与其他共价键没有本质区别。在 NH_4^+ 中，一旦配位共价键形成，这个键与其他三个 N—H 键就毫无区别了。因此 NH_4^+ 实际上是正四面体结构。



图 9-13 氨(a)和铵离子(b)的 Lewis 结构

在配位化合物中，配位共价键是一种常见的键型。通过配位共价键，一个中心金属原子或离子可以与一个或多个中性的原子或离子配位体成键。NH_3、Cl^-、CO 等典型的配位体都有一个未共享电子对，它们可以通过与中心金属离子的未充满轨道作用形成配位共价键。一个配合物离子的总电荷数就是中心金属的电荷数与配位体电荷数的代数和。

配位化合物的命名服从一般无机化合物的命名原则。有如下几条规定：

1. 含正离子的配合物的命名遵照无机盐的命名方法，例如酸根部分是一个简单负离子，便叫“某酸某”；酸根是个复杂离子，就叫“某化某”。

2. 配位体名称前用汉字一、二、三等词头表明其数目。

3. 配位体名称应放在中心原子名称之前，并在最后一个配体名称之后缀以“合”字。

4. 中心金属离子的氧化态，用罗马数字加括号缀在中心离子名称的后面。

5. 如果络离子是负离子，在金属的名字前加“酸”。

6. 含有多种无机配体时，应先列出负离子的名字，再列中性分子的名称；若既有无机配体又有有机配体，则应将无机配体排在前，有机配体排在后；若配体同是中性分子（或同是负离子），则按配位原子元素符号的英文字母顺序排列。

7. 一些中性配位体有特定的名称，如 NH_3 叫氨，H_2O 叫水，CO 叫羰基

例 5

$[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$	三硝酸六氨合钴(Ⅲ)
$Ni(CO)_4$	四羰基合镍
$K[Ag(CN)_2]$	二氰合银(Ⅰ)酸钾
$[Cr(NH_3)_4Cl_2]Cl$	氯化二氯四氨合铬(Ⅲ)
$[Co(NH_2C_2H_4NH_2)_3]Br_3$	三溴化三(乙二胺)合钴(Ⅲ)

最后一个配合物的分子式可以被简写成 $[Co(en)_3]Br_3$。

结构，性质和成键

在很多配位化合物中，配位体以规则的几何图形排列在中心金属原子周围，形成八面体、四面体、正方体等结构。在例 5 给出的各化学式中，方括弧括起的是中心金属离子和配位体组成的配位化合物。如果对配位化合物的界定不会发生混淆的话，方括弧经常被省略。许多配位化合物具有颜色。由于存在未成对电子，有一些配位化合物显出顺磁性，但对于拥有同样中心金属离子的另外一些配位化合物却是反磁性的。图 9-14 是分子轨道能级图，它对解释配位化合物性质极为重要。下面就该图作以简要推导。对于初学者，用它来解决相关问题可能会有一定困难。在这里，我们仅讨论配位数为 6 的八面体配位化合物。

在一个金属离子中，形成八面体价键的是 d^2sp^3 杂化轨道。如果键轴是 x、y 和 z 轴，那么

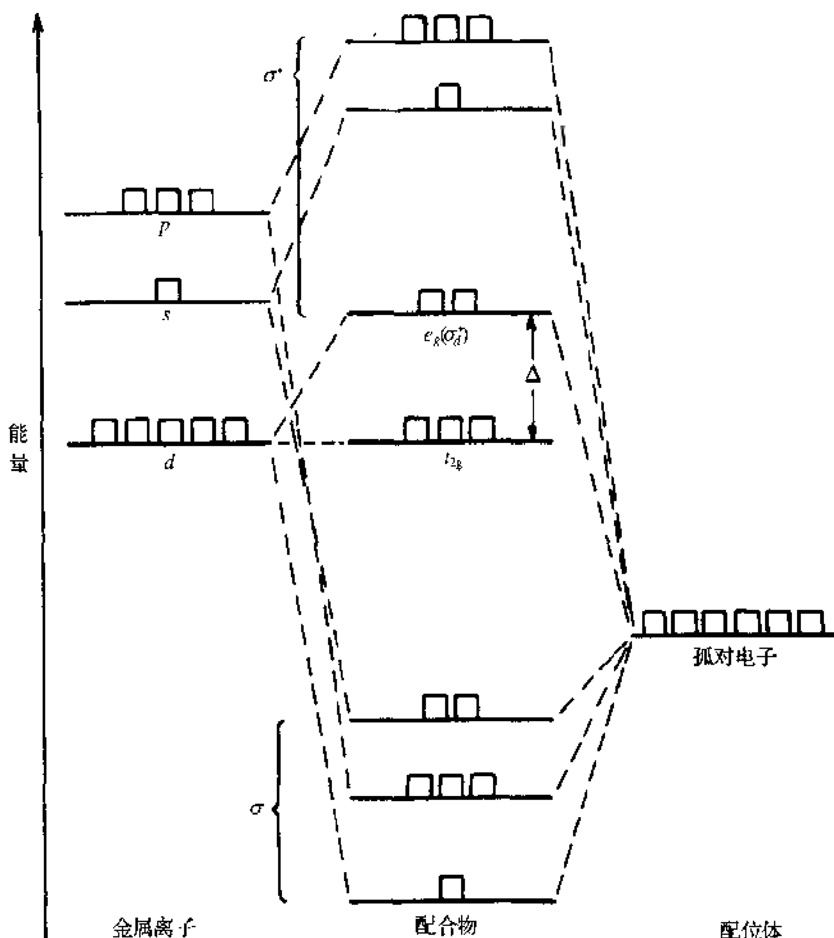


图9-14　分子轨道能级图

用于杂化的d轨道就是d_{z^2}和$d_{x^2-y^2}$两个轨道(图8-2)，它们的伸展方向正好指向八面体的顶角，即指向配位体所在的位置。另外用于杂化的一个s轨道和三个p轨道也都指向八面体的顶角。所以中心金属的6个杂化轨道沿三个坐标轴分别与6个配体原子轨道重叠键合。例如一个p轨道或四面体杂化轨道会形成σ和σ^*分子轨道。每个成键σ轨道都被两个电子占据。

对于配位化合物来说，描述一个完整的分子轨道要利用以下的原子轨道：金属次外层的5个d轨道，外层的一个s轨道和3个p轨道，以及沿键轴指向的6个配位体所提供的6个轨道。参与成键的原子轨道总数是15，在形成分子轨道后，轨道总数仍然保持为15。这些轨道所容纳的电子包括6个配位体与中心金属配合时所提供的6个孤对电子和由其氧化态决定的中心金属的价电子。

图9-14描述了一个大致的分子轨道。其中左边为金属轨道，右边为配位体轨道(如果配位体有π轨道参与成键的话，能级图将更为复杂)。实际的能量区域范围由具体的组成离子所决定，但金属的$(n-1)d$，ns和np轨道的排列顺序总是不变的。而且配位体轨道的能量总是低于中心金属原子轨道的能量。在能级图描述的9个金属轨道中，只有6个参与配位化合物的成键。这6个轨道分别是：一个s轨道，3个p轨道，一个d_{z^2}轨道和一个$d_{x^2-y^2}$轨道，它们可以等同地沿着$\pm x$、$\pm y$和$\pm z$方向形成八面体型杂化体。这6个金属轨道通过与6个配位体配合，在整个配位化合物里形成了6个σ成键轨道和6个σ^*反键轨道。通常，成键轨道的能量低于配位体轨道能量，反键轨道的能量高于配位体轨道能量。而且，成键轨道的能量越低，反键轨道的能量就越高。三个未参与成键的d轨道的伸展方向不指向配体轨道，仍然保持未成键时的状态，其能量大致保持不变。通过上面的能级图，可以得出以下几个结论：

1. 配位体提供的12个电子可以被认为填充到6个成键σ轨道中。

2. 三个非键轨道是容纳金属价电子的最低能级层轨道，即 d_{xy}、d_{xz} 和 d_{yz}，它们的伸展方向不指向配位体。

3. 金属的次最低能级层轨道是由 d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道形成的反键轨道，记作 σ_d^*。该能级与非键轨道能级间存在一个能级差，在晶体场理论中称为晶体场分裂能，用 Δ 表示（在有些教材中则使用 X、10Dq 或 Δ_0 等符号）。σ_d^* 轨道和非键轨道分别被称为 e_g 轨道和 t_{2g} 轨道。

4. 金属的前 3 个价电子将占据 t_{2g} 非键轨道。

5. 金属接下来的两个价电子是占据 e_g 轨道还是 t_{2g} 轨道，要根据 Δ 值与电子在一个轨道内成对所需能量的相对大小而定。如果中心离子的电子成对能大于分裂能 Δ，电子将分别占据各个轨道（t_{2g} 和 e_g 轨道），然后再成对；如果是分裂能 Δ 大于电子成对能，则电子优先成对充满 t_{2g} 轨道，然后再占据 e_g 轨道。虽然后一种情况似乎违背电子在原子轨道中的分布原则的第一条（见第 8 章），但仍会使系统的能量最低。根据全充满或半充满等价轨道（简并轨道）的特征，对于 t_{2g} 轨道全充满的配位化合物倾向于低自旋，d^3 和 d^6 构型是稳定的；如果在 t_{2g} 轨道全充满之前 e_g 轨道被填充，则该配位化合物倾向于高自旋，此时 d^5 和 d^{10} 电子构型是稳定的。

6. t_{2g} 轨道上的部分电子，吸收某一波长的可见光，从 t_{2g} 轨道跃迁到 e_g，使观察者看到补色。这是造成配位化合物有颜色的主要原因。

根据第 5 条结论，CN^-、CO 和 NO_2^- 都是强场配位体，给出较大的分裂能 Δ 值，并倾向于形成低自旋配位化合物；OH^- 和 Cl^- 是弱场配位体，它将导致 Δ 值的降低，有利于形成高自旋配位化合物。在光谱化学中，根据各配位体对同一中心离子所产生的分裂能值的大小对配位体进行排序，这一顺序称为光谱化学序列。

异构体

在化学中有这样一些物质：虽然它们的分子或离子有相同的原子组成，但这些原子在空间排列上不同。这一类物质被称为异构体。它们有截然不同的物理性质（熔点，沸点，密度，颜色）和化学性质（反应活性）。下面就介绍不同的三种异构体类型。

构造异构体

只是由于分子中原子间通过共价键相互连接的顺序不同而引起的差异被称作构造异构体。

例 6　如图 9-15 所示，C_4H_{10} 可被画出两种结构，它们都符合碳原子四隅体原则。在正丁烷中，有两个碳原子是与一个碳原子相连，有两个碳原子是与两个碳原子相连。而在异丁烷中，有三个碳原子是与一个碳原子相连，第四个碳原子是与三个碳原子相连。正丁烷的熔点为 −135 ℃，沸点是 0 ℃；异丁烷的熔点为 −145 ℃，沸点是 −10 ℃。在所有分子中，任何一个原子都可以绕 C—C 单键不受限制地灵活旋转。因此，由于那些与单键相连的原子或原子团在纸面位置上的不同所造成的结构上的差异实际上是不存在的。图 9-16 中的三个结构式代表同一物质的不同空间排布。在每个结构中，当我们把分子的一个末端基团移到另一端时，仍可以通过连续旋转 C—C 键把碳原子从 1 位移到 4 位。

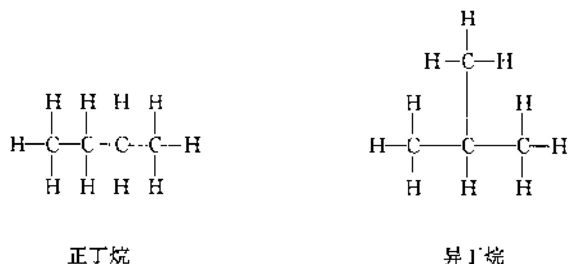


图 9-15　丁烷的两个同分异构体

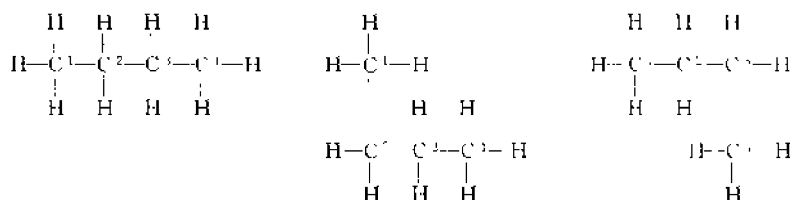



图9-16　丁烷的三种空间排布图示

在配位化合物中同样存在构造异构体。例如，在一个异构体中某个配位体在配位化合物的外界，而在另一个异构体中它在配位化合物的内界。例如：

$[Co(NH_3)_5Br]SO_4$　和　$[Co(NH_3)_5SO_4]Br$

属于构造异构体，并可以通过各自的颜色和截然不同的性质区别这两种物质。

几何异构体

在一些异构体中，虽然每个碳原子周围的成键原子排列相同，但至少有两个与同一原子或相邻原子成键的不相邻原子，它们之间的距离在不同形式下发生变化。这种异构体被称为几何异构体，有些教材又把它称为位阻构象异构体。

在含有碳碳双键的化合物中，由于双键不能自由旋转，并且双键两端的碳原子连接的四个原子或基团是处在同一个平面内，所以当双键的两个碳原子各连接不同的原子或基团时，就有可能产生两种不同的几何异构体。因此，具有不同角度位置的结构式必然代表不同的物质。

例7　在图9-17中，结构(a)和结构(b)是一对构造异构体，结构(a)和结构(c)也是一对构造异构体。这是因为结构(a)中的两个氯与同一个碳原子相连，而结构(b)和结构(c)的两个氯分别与两个碳原子相连。结构(b)和结构(c)是几何异构体，因为它们的原子在空间排列上有差别，而两两相连原子的种类和数量没有区别。通过分析可知，以上三种结构代表三个不同物质。

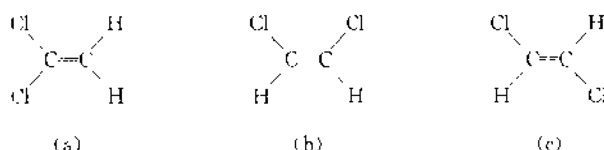


图9-17　二氯代乙烯的三种同分异构体

例8　图9-18给出了具有正方形对称性的几何异构体示例。由于在正方形平面中Pt、NH_3和Cl的排列具有严格的次序性，因此(a)和(b)在几何结构上是有区别的。例如，(a)中的两个氯原子之间的距离比(b)中的大。如果这个化合物具有四面体型结构且Pt是中心原子，那么将不会出现几何异构现象，因为一个正四面体的任意一个顶点到其余三个顶点都是等距的。

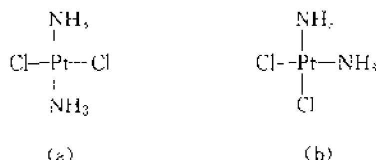


图9-18　平面二氯二氨合铂(Ⅱ)的几何异构体

如果两个相同的原子处于同侧相邻，就称作顺式结构，如图9-17(b)和图9-18(b)；如果它们的位置是相对的就称其为反式结构，如图9-17(c)和图9-18(a)。

图9-19中的MX_4Y_2型结构也存在几何异构体。两个Y原子(或基团)占据相邻位置(a)或相对位置(b)导致出现两种几何异构体。因为在正八面体结构中，顶点间的距离仅有两种不同情况，因此只有两种异构体。顺式和反式的$Pt(NH_3)_2Cl_4$也属于这种类型的异构体。对于像MX_3Y_3类型的正八面体或有多于两种配位体的配位化合物也可能出现几何异构现象

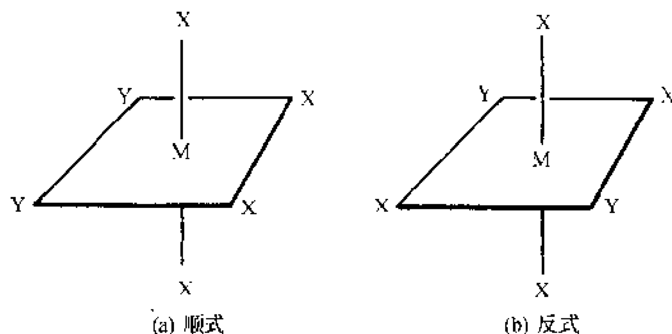
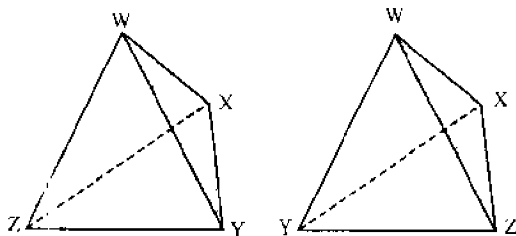


图 9-19 MX_4Y_2 型八面体配位化合物的顺反异构体

旋光异构体

旋光异构体是由于与中心原子相连的基团在排序上的不同而造成的。它们成对出现并互成镜像。下面是两种重要的旋光异构体类型:(1)一个碳原子与 4 个不同原子或基团成键的化合物(图 9-20);(2)有 3 个不同配位体或多价态配位体的八面体配位化合物(图 9-21)。



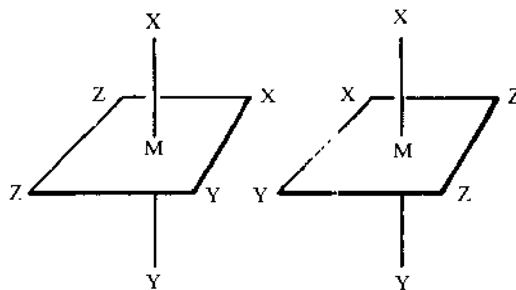


图 9-20 碳原子与 4 个不同基团成键的化合物　　图 9-21 有 3 个不同配位体的八面体配位化合物

金属键

诸如像单质钠或单质铝中的金属晶体键可以用分子轨道理论来解释。但在一般的分子中,分子轨道只是针对少量原子;而在金属中,分子轨道覆盖整个金属晶体(大概包含 10^{20} 个原子)。根据 MO 的数量等于组成原子的 AO 数量这一理论,在能级图中一定会有许多非常接近的分子轨道,它们能够形成一个连续的能带。这就是能带理论。

以金属钠为例,它的外层有 11 个电子。为了形成稳定的氖结构,有 10 个电子被束缚在原子核周围,剩一个电子填充到分布在晶体中的 MO 里。如果在晶体中有 N 个原子,那么每个原子都会提供一个 $3s$ 轨道从而形成 N 个 MO。尽管这些 MO 有不同的成键和反键轨道数,但它们所具有的能量可以形成一个连续的 $3s$ 能带。

除了第一主族的金属外,其他金属的能级图由于 s 和 p 轨道共同参与了 MO 的形成而变得更为复杂,这些能级图的轨道数要大于可获得的电子对数。导电性是金属的一个通性,产生导电性的原因是因为能带没有被全部充满。

图 9-22 是一个简单的能带理论模型,可称其为"自由电子气"图。其中,圆圈代表钠离子,它们占据了正常的晶格位置(图中的第二、四行在第一行、三行所在的平面下方)。每个原子的 11 个电子的离域范围很广,这相当于诸钠离子被填入到高密度的"电子气"环境中,从而保证其电中性。在这种自由电子气中,大量的离子在它们正常位置附近振动,这有点类似果冻中樱桃所处的状态。用这简单模型可以解释金属的一些特殊性质,诸如导电性和机械韧性。在许多金属,尤其是过渡金属元素中,其能带理论模型更为复杂,除了离域的自由电子外,某些电子还参与局部成键。

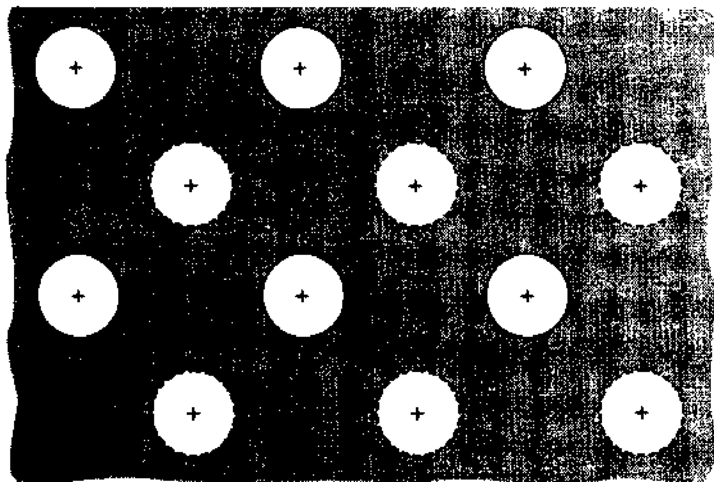


图 9-22 “自由电子气”模型

习题解答

化学式

9.1 写出下列离子化合物的化学式:(a)氧化钡,(b)氯化铝,(c)磷酸锰。

解 (a)钡离子的电荷数是+2,氧离子的电荷数是−2,两者刚好平衡。因此氧化钡的化学式为 BaO。

(b)+3 价的铝离子需要 3 个−1 价的氯离子。因此氯化铝的化学式为 $AlCl_3$。

(c)锰离子的电荷数是+2,磷酸根的电荷数是−3。它们的最小公倍数是 6。因此磷酸锰的化学式为 $Mn_3(PO_4)_2$。

9.2 命名下列化合物:(a)Mg_3P_2,(b)$Hg_2(NO_3)_2$,(c)NH_4TcO_4。

解 (a)该化合物很明显是离子型化合物,因而 P^{3-} 一定命名为磷化。所以 Mg_3P_2 应称为磷化镁。

(b)两个 NO_3^- 的电荷数是−2,因此总的正电荷数应是+2,每一个 Hg 的平均电荷数是+1,所以 $Hg_2(NO_3)_2$ 应称为硝酸汞(Ⅰ),或硝酸亚汞。

(c)为了与电荷数为+1 的铵平衡,该化合物中负离子的电荷数一定是−1。Tc 与 Mn 属于周期表同一族,因此 TcO_4^- 与 MnO_4^-(高锰酸根)类似。所以 NH_4TcO_4 应称为高锝酸铵。

9.3 试确定下列化学式中圆括号或方括号内配合物离子的电荷数?

(a)$Na_2(MnO_4)$　(b)$H_4[Fe(CN)_6]$　(c)$NaCd_2(P_3O_{10})$　(d)$Na_2(B_4O_7)$

(e)$Ca_3(CoF_6)_2$　(f)$Mg_3(BO_3)_2$　(g)$(UO_2)Cl_2$　(h)$(SbO)_2SO_4$

解 (a) (MnO_4)离子的电荷数一定与两个 Na^+ 的总电荷数平衡,因此为$(MnO_4)^{2-}$。

(b) 括号内离子的电荷数一定与 4 个 H^+ 的总电荷数平衡,因此为$[Fe(CN)_6]^{4-}$。

(c) (P_3O_{10})离子的电荷数一定与一个 Na^+ 和两个 Cd^{2+} 的电荷总数平衡,因此为$(P_3O_{10})^{5-}$。

(d) (B_4O_7)离子的电荷数一定与两个 Na^+ 电荷总数平衡,因此为$(B_4O_7)^{2-}$。

(e) 两个(CoF_6)离子的电荷总数一定与 3 个 Ca^{2+} 的电荷总数平衡,因此为$(CoF_6)^{3-}$。

(f) 两个(BO_3)离子的电荷数一定与 3 个 Mg^{2+} 的电荷总数平衡,因此为$(BO_3)^{3-}$。

(g) (UO_2)离子的电荷数一定与两个 Cl^- 的电荷总数平衡,因此为$(UO_2)^{2+}$。

(h) 两个(SbO)离子的电荷数一定与 SO_4^{2-} 的电荷数平衡,因此为$(SbO)^+$。

9.4 焦磷酸钙的化学式是 $Ca_2P_2O_7$,试确定焦磷酸钠和焦磷酸铁(Ⅲ)的化学式?

解 为与两个 Ca^{2+} 的电荷数平衡,焦磷酸根的电荷数一定是−4。因此可以写出上面两个物质的化学式分别为:$Na_4P_2O_7$ 和 $Fe_4(P_2O_7)_3$。

9.5 试写出下列物质所有的八隅体结构化学式：(a)CH_4O，(b)C_2H_3F，(c)N_3^-？

解 ☞　(a)因为氢的价电子层被两个电子填满，每一个氢只能有一个共价键，所以它不能为C和O提供键桥。那么给C提供4个价键的惟一可能是3个H和1个氧直接与C成键(如图9-23)。该结构的总价电子数(14)是组成原子自由状态价电子数的总和：4(C)+6(O)+4(4个H)。

(b)由于18个价电子的限制，为每个C原子提供4个价键的惟一方法是存在一个C＝C键，如图9-24。读者可以通过反复试验发现再没有其他结构符合该化学式。

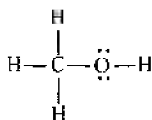


图9-23　甲醛的结构

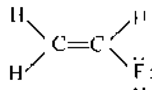


图9-24　一氟乙烯的结构

(c)N_3^-有16个价电子(3个自由N原子各提供5个价电子，加上1个净电荷)。通过此题可以容易地看出无多重键的线性结构是不能满足八隅体规则的。如图9-25所示，虽然两个端N满足八隅体结构，但中心N相对八隅体结构则少4个电子。使每个原子都符合八隅体结构的惟一方法是减少4个未共享电子，并相应增加共用电子，形成两个双键或一个叁键。图9-26显示出了可能的线性结构。

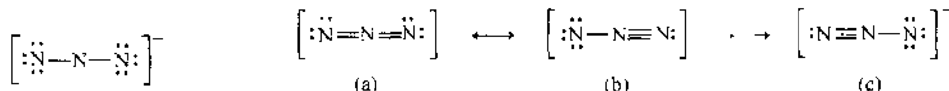


图9-25　错误的N_3^-结构　　图9-26　N_3^-的共振结构式

由于没什么原因使单独的叠氮化合物中两个端N有所区别，因此在含叁键的结构式中存在两个共振体。另外还有一个环形结构也满足八隅体结构。这个结构(图9-27)之所以被排除在外，是因为这种结构所要求的键角小于或等于60°，这必然对环中的双键产生很大的张力，很难满足。

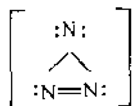


图9-27　错误的N_3^-结构

9.6 实验已证实，叠氮离子(N_3^-)是线性结构，相邻氮氮间距离均是116 pm。(a)试估计出图9-26描述的三个线性八隅体结构中每个氮原子的形式电荷数？(b)预测N_3^-中三个共振体的相对重要性。

解 ☞　(a)在图9-26结构(a)中，中心N原子被分配给4对共享电子的一半，即4个电子。这比自由N原子少了1个价电子，因此它的形式电荷数是+1。每一个端N被分配给4个未共享电子和两对共用电子的一半，即6个电子。因此它们的形式电荷数是−1。整个离子的净电荷是−1，即2(−1)+1。

在图9-26结构(b)和(c)中，中心N原子有4个被分配的电子，因此它的形式电荷数是+1。与单键相连的端N有7个价电子，它的形式电荷数是−2。与叁键相连的端N有5个价电子，它的形式电荷为0。整个离子的净电荷是−1，为+1和−2的和。

(b)结构(a)最重要，因为在(a)中没有形式电荷数大于1的原子。就结构(a)而言，它的氮氮键距被预测为(70+70)减去双键的贡献21 pm，即119 pm。实验观测到的键长为116 pm。

9.7 已知硫酸根离子是四面体结构，它的4个S—O等距，为149 pm。试根据这些信息画出它的一个共振结构式。

解 ☞　仅通过单键在八隅体结构中分配32个价电子这一信息就可以推出共振结构式(每个第Ⅵ族元素有6个价电子再加上2个净负电荷)。在这种化学式中(图9-28)存在两个缺陷：(1)预测的键长$r_S+r_O=104+66=170$ pm，相对149 pm太大了；(2)硫的形式电荷的计算值为+2，也太大了。尽管如此，在许多教材中仍广泛应用这个结构式。它的较短键长被解释为是+2价硫和−1价氧的强吸引造成的。还可以写出含有双键的共振结构式。如图9-29所示，硫的形式电荷是0，单键连接的氧的形式电荷是−1。由于双键的形成而造成的键长收缩有助于解释实验测得的较短的键长。当然，双键位置的变换还可以产生其他的共振结构(一共有6个)。像这样在八隅体之外有一个扩张价层的结构被认

为包括了中心原子的 d 轨道。这就是第二周期元素(C、N、O和F)为什么无法形成每个组成原子有多于8个价电子的化合物,因为没有 $2d$ 亚壳层。

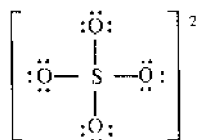


图9-28　仅含单键的硫酸根离子结构图

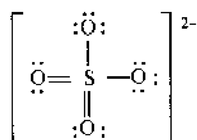


图9-29　含有双键的硫酸根离子结构图

9.8　已知苯具有六角形对称性,萘结构包含着两个连接在一块的共面六边形碳骨架。此外,只能是相邻原子成键。试画出下列物质所有的八隅体共振结构图:(a)苯 C_6H_6;(b)萘 $C_{10}H_8$?

解 ☞　(a)6个氢平均分配给6个碳以服从六边形对称结构(图9-30)。每个碳的其余3个共价键由碳碳成键来满足。以上的诸多限制使交替的单、双键结构成为书写该化学式的惟一形式。如果平面环烃中每一个成环的碳都有一个双键和两个单键,那么该烃被称作芳烃。用多边形书写芳烃结构是一种简便的方法。有时仅把碳碳键表示出来,而碳氢键不被明确写出,多边形的一个顶点代表一个碳原子,这种结构式称为键线式。图9-31与图9-30是两个等效的结构式。

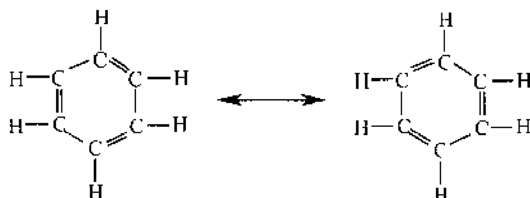


图9-30　苯的共振结构式

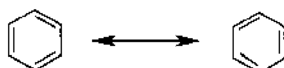


图9-31　苯的键线式共振结构

(b)萘的共面性显示出它的芳香性。图9-32表明双环共用的两个碳原子没有与氢成键即达到了4个共价键。图9-33是该结构的简易写法(键线式),只有这三种可能的碳骨架结构。

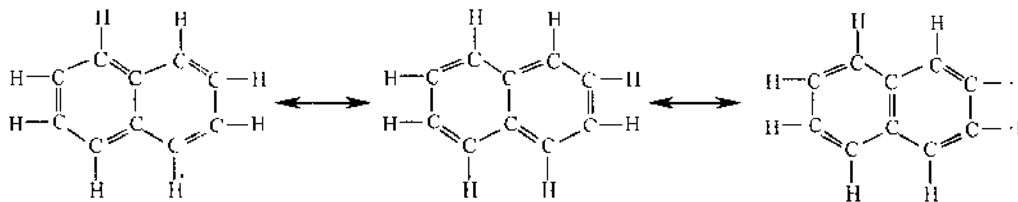


图9-32　萘的共振结构

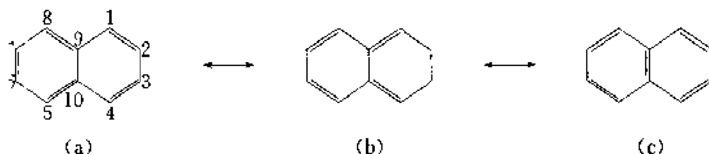


图9-33　萘的键线式共振结构

应该习惯用图9-34(a)和(b)的简易写法(键线式共振结构)来表示苯和萘。在没必要显示共振式的情况下,有时用一个环来代替单-双键交替的共振结构,以强调电子的离域行为。

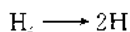


图9-34　苯(a)和萘(b)结构式的简易画法

化合键的性质

9.9 试用习题7.33的数据计算H—H的键能(单位kJ/mol)?

解☞ 键能就是把气态的H_2分解成两个H原子过程所需的能量。



$$H_2 \longrightarrow 2H$$

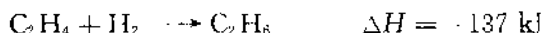
该反应的ΔH是1molH的ΔH_f的2倍。

$$\Delta H = 2(218\ kJ/mol) = 436\ kJ/mol$$

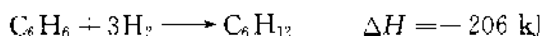
9.10 试问利用表7-1的数据能否得出Br—Br键能?

解☞ 不能;因为该表中给出的Br能量数据是针对Br_2的标准态即液态而非气态。而键能是指把单分子Br_2(气态)分解成单原子Br所需的能量。

9.11 乙烯(C_2H_4)和苯(C_6H_6)的加氢反应焓已经被测出,反应物和产物均为气体。



$$C_2H_4 + H_2 \longrightarrow C_2H_6 \qquad \Delta H = -137\ kJ$$



$$C_6H_6 + 3H_2 \longrightarrow C_6H_{12} \qquad \Delta H = -206\ kJ$$

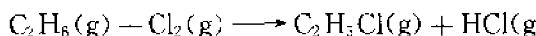
试计算苯的共振能?

解☞ 如果C_6H_6由三个孤立的碳碳双键组成,它的加氢反应ΔH将近似等于含一个双键的C_2H_4的加氢反应ΔH的三倍,即-411 kJ。而实际上苯的加氢反应放出较少的热

$$411 - 206 = 205\ kJ$$

这就意味着共振体使苯稳定。

9.12 估计下列反应的ΔH:

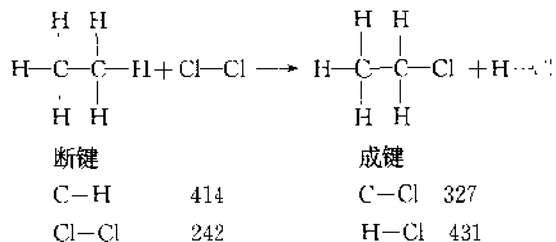


$$C_2H_6(g) + Cl_2(g) \longrightarrow C_2H_5Cl(g) + HCl(g)$$

解☞ 假定已知下列各键的平均键能(单位:kJ/mol):

C—C	C—H	Cl—Cl	C—Cl	H—Cl
348	414	242	327	431

为了判断在反应过程中哪个键断裂哪个键形成,最重要的是写出它的结构化学式。



断键		成键	
C—H	414	C—Cl	327
Cl—Cl	242	H—Cl	431

因为断键吸热(ΔH为正),成键放热(ΔH为负),所以该反应的ΔH为

$$414 + 242 - 327 - 431 = -102\ kJ/mol$$

由$\Delta H_f^\ominus$计算出的精确值为-113 kJ/mol,造成这种差别的主要原因是此题中所列的键能数据是许多化合物中个别键能的平均值。事实上,断裂某个化学键所需的能量主要取决于该键自身的性质,其次是该键所在的分子的行为也对它有一定的影响。

9.13 已知LiH的偶极矩是1.964×10^{-29}C·m,Li和H原子间距离为159.6 pm。试粗略判断Li—H的离子性百分数为多少?

解☞ 先计算一个假设的偶极距:100%离子化的Li^+H^-有159.6 pm的间距,每一个原子核看成是一个点电荷。

$$\mu(假定) = (1个电子的电荷)\times(间距)$$
$$= (1.602\times10^{-19}C)(1.596\times10^{-10}m) = 2.557\times10^{-29}C\cdot m$$

该键的离子性百分率的近似值为实际偶极矩除以假设的偶极矩再乘以100%

$$离子特征百分率 = 100\% \times \frac{1.964\times10^{-29}C\cdot m}{2.557\times10^{-29}C\cdot m} = 76.8\%$$

9.14 已知SO_2和CO_2的偶极矩分别是5.37×10^{-30}C·m和0。试根据这一信息推测两个分子的形状?

解 ☞　氧比碳和硫有更大的电负性。因此每一个硫氧键和碳氧键都是极性的，氧有一个净负电荷。

如果 CO_2 没有净偶极矩，那么两个 C—O 的键矩一定相互抵消。由此推断这两个键在一条直线上[图 9－35(a)]。分子的净偶极矩是键矩的矢量和，在 SO_2 中偶极矩的存在意味着该分子不是直线形。

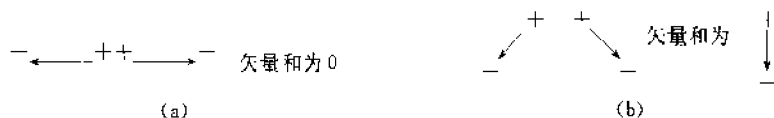


图 9－35　CO_2(a)和 SO_2(b)的键矩矢量图

9.15　用分子轨道理论解释氧气是顺磁性的，并说明 O_2 的键级是多少？

解 ☞　每个氧原子的基态电子结构为 $1s^22s^22p^4$。K 层电子由于被很深地束缚在原子核周围而不能与其他电子发生重叠。其余 12 个电子将填充到分子的最低可占据轨道，见图 9－36，键轴为 x 轴。O_2 的电子结构是：(K 层电子)$\sigma_s^2\sigma_s^{*2}\sigma_{p_x}^2\pi_{y,z}^4\pi_y^{*1}\pi_z^{*1}$。

最后两个电子分别进入等能量 π^* 反键轨道：π_y^* 和 π_z^* 轨道，从而使电子自旋达到最大，符合 Hund 规则。这两个未成对的电子使 O_2 分子显出顺磁性。

$$键级=\frac{(成键轨道上的电子数)-(反键轨道上的电子数)}{2}$$

$$=\frac{8-4}{2}=2$$

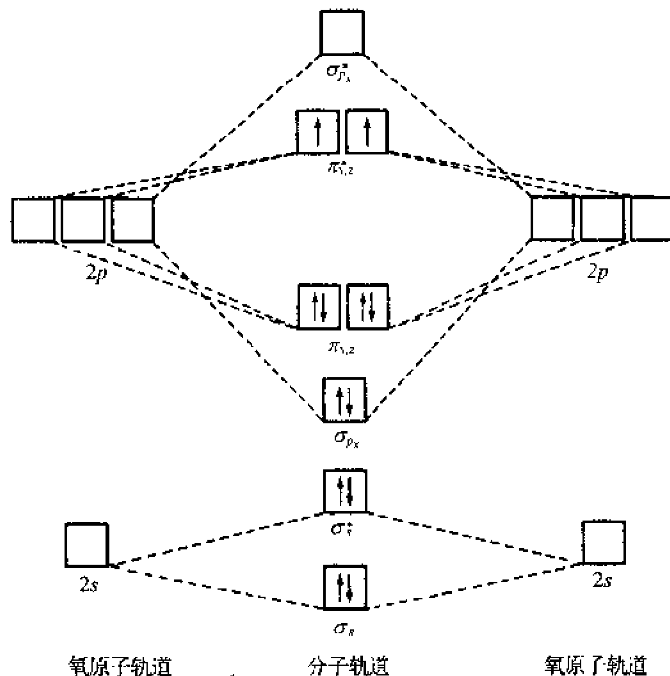
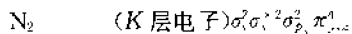


图 9－36　O_2 的分子轨道模型

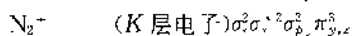
箭头表示电子，方框表示轨道。K 层电子被省略。注意图中的 π 和 σ 能层顺序互换后可以表示 B_2 和 C_2 的分子轨道。

9.16　试解释为什么 N_2^+ 的键长比 N_2 大 2 pm，而 NO^+ 的键长比 NO 小 9 pm？

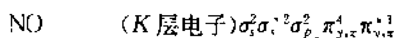
解 ☞　根据电子填充原则，可以写出以上 4 个分子的电子结构：



N_2　　(K 层电子)$\sigma_s^2\sigma_s^{*2}\sigma_{p_x}^2\pi_{y,z}^4$



N_2^+　　(K 层电子)$\sigma_s^2\sigma_s^{*2}\sigma_{p_x}^2\pi_{y,z}^3$




N_2 和 N_2^+ 的键级算得分别为 3 和 $2\frac{1}{2}$。因此 N_2 有更强的键和更短的键长。NO 和 NO^+ 键级算得分别为 $2\frac{1}{2}$ 和 3，所以 NO^+ 有更强的键和更短的键长。显然 N_2 的离子化会引起成键轨道电子的减少，NO 的离子化会引起反键轨道电子的减少。

9.17 两个有相同化学式 C_4H_8O 的物质通过电子衍射法在气态进行检测。化合物 A 的碳氧键距为 143 pm，化合物 B 的为 124 pm。关于这两个化合物你能得出什么结论？

解 ☞ 在化合物 A 中，碳氧键距是碳原子和氧原子共价单键半径之和：

$$77\ \text{pm} + 66\ \text{pm} = 143\ \text{pm}$$

因此氧不会处于终端位置，所以 A 应是一个杂环化合物：四氢呋喃[图 9－37(a)]。

在化合物 B 中，碳氧键距接近 122 pm 的双键键距。因此氧一定处于终端位置。所以 B 应是 2－丁酮[图 9－37(b)]。



图 9－37　四氢呋喃(a)和 2－丁酮(b)的结构图示

分子形状

9.18 证明正四面体的中心角 $\theta = 109°28'$。

解 ☞ 构建正四面体的一个简单方法是选择一个立方体的交替顶点并将其中一个顶点与另外三个顶点连起，如图 9－38(a)。把立方体中心，即正四面体中心 O 与正四面体的两个顶点 A 和 B 相连形成图 9－38(b)所示的三角形 OAB。如果 P 是 AB 的中点，我们可由直角三角形 OPA 得到：

$$\tan\frac{\theta}{2} = \frac{\overline{AP}}{\overline{OP}} = \frac{a\sqrt{2}/2}{a/2} = \sqrt{2}$$

$$\frac{\theta}{2} = 54°44'$$

$$\theta = 109°28'$$

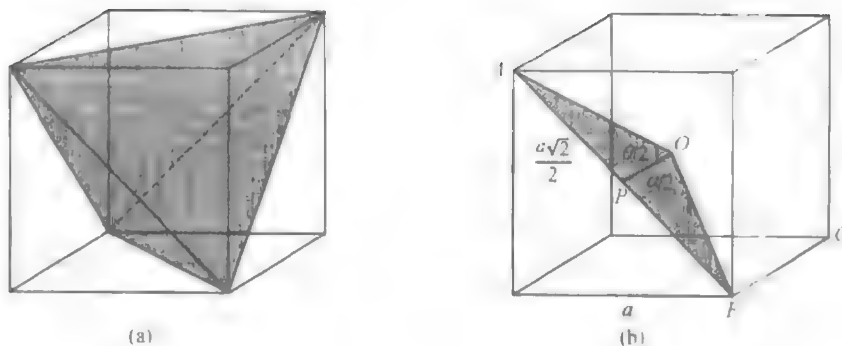


图 9－38　求证正四面体的中心角的图示

9.19 碳碳单键键距是 154 pm。在丙烷 C_3H_8 中两端碳间的距离是多少？假设任何碳的四个键都指向正四面体的顶点。

解 ☞ 引用图 9－38(b)，两个端碳可以被认为处于 A 和 B，而中心碳是 O。因此

$$\overline{AB} = \overline{2AP} = 2\left(\overline{AO}\sin\frac{\theta}{2}\right) = 2(154\ \text{pm})(\sin 54°44') = 251\ \text{pm}$$

9.20 已知硫和氯以不同的性质形成 S_2Cl_2、SCl_2 和 SCl_4。试画出这些分子的 Lewis 结构式，

并用 VSEPR 理论预测它们的形状？

解 ☞ 这些分子的 Lewis 结构式见图 9-39。

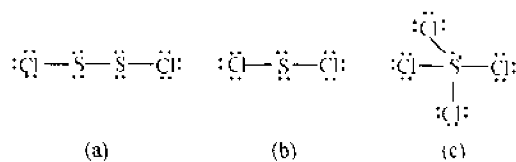


图 9-39 S_2Cl_2(a)、SCl_2(b)和 SCl_4(c)的 Lewis 结构式

在 S_2Cl_2(a)中，每一个 S 有 4 个 VSEPR 数。因此 ClSS 的键角大约是 109.5°(硫的未成对电子的排斥会使这个值略小一些)，该分子不是直线形。SS 键可以自由旋转使这个分子没有固定的构型。

在 SCl_2(b)中，S 也有 4 个 VSEPR 数。因此 ClSCl 的键角略小于 109°。该分子是弯曲的。

在 SCl_4(c)中，S 有 5 个 VSEPR 数，其中之一是未共享电子对。这个未共享电子对一定处于三角双锥的一个三角截面上，并与两个成键电子成 90°角，见图 9-40(a)。而不会像图 9-40(b)所描述的，未共享电子对处于轴线位置，与三个成键电子成 90°角。

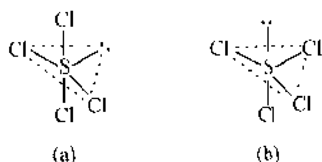


图 9-40 SCl_4 的立体结构式

9.21 试判断硝酸根和亚硝酸根离子中 O—N—O 的键角？

解 ☞ 推测 VSEPR 数只需要画一个 Lewis 结构即可，硝酸根和亚硝酸根离子的中心原子的 VSEPR 数均是 3(在 NO_3^- 中，三个 σ 键相邻，没有未共享电子对；在 NO_2^- 中，两个 σ 键相邻，有一个未共享电子对，见图 9-41)。因此硝酸根和亚硝酸根离子正常的键角均是 120°。但 NO_2^- 中的未共享电子对使成键电子对受到排斥，而使键角比 120°略小，为 115°。

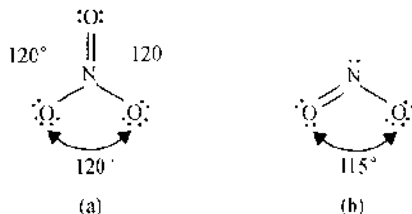


图 9-41 NO_3^-(a)和 NO_2^-(b)的 Lewis 结构

9.22 $POCl_3$ 是一个不规则的四面体结构，其中 P 原子处于中心。Cl—P—Cl 键角是 10[illegible]5°。试对该结构偏离正四面体结构给出定性的说明？

解 ☞ P 原子的 VSEPR 数是 4，因此正常的键角是 109°28′。但 $POCl_3$ 的 Lewis 结构图显示 P 和 O 之间有一个双键(P 由于有 3*d* 轨道而被允许超过八隅体结构)。P＝O 中电子密度的增加将使 P＝O 和 P—Cl 间的排斥大于两个 P—Cl 间的排斥。从而使 Cl—P—Cl 的键角减小，Cl—P＝O 的键角增大。

9.23 PCl_5 有三角双锥形结构(图 9-42)，而 IF_5 有正方锥形结构(图 9-43)。试说明造成这种差异的原因？

解 ☞ 单键化合物的 Lewis 结构(图 9-44)表明 PCl_5 的 VSEPR 数是 5，因此可以预测三角双锥形结构包含 90°，120°，180°的键角。但碘中未共享电子对使 VSEPR 数增加到 6，因此正常的键角为 90°。因为未共享电子对的排斥作用使 I 原子略微低于锥体的底面，所以 IF_5 可以被考虑是八面体结构，一对未共享电子对低于指定水平面指向中心。

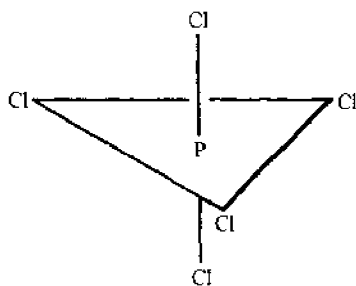


图 9-42　三角双锥形 PCl_5 结构

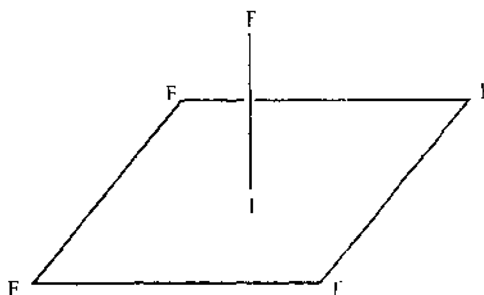
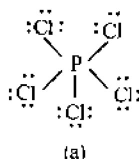
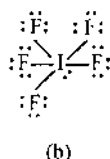


图 9-43　正方锥形 IF　结构



(a)



(b)

图 9-44　PCl_5(a)和 IF_5(b)的 Lewis 结构

9.24　试预测萘的四种碳碳键型哪一个最短？参考图 9-33。

解 ☞　萘的四个不同碳－碳键型在图 9-33 中为 1—2,1—9,2—3,9—10 所表示的键(其他碳—碳键均属于这四种键型之一,例如 6—7 与 2—3 等价,7—8 与 1—2 等价)。其中双键特征最大的键最短。在图 9-33 的三个共振体中,在不同键型中出现双键的频率如下:1—2 是 2,1—9 是 1,2—3 是 1,9—10 是 1。1—2 键被认为有最大的双键特征,因此它在这四种键型中最短。实验证明这个预测是正确的,上面提到的四个键的键长按顺序分别为:136.5 pm,142.5 pm,140.4 pm,139.3 pm。

通过计算共振结构中指定两个碳之间存在双键的数量来判断哪个键短是一种粗略的方法,无法在后三种键型中再进一步做出区别,它们都仅在一个共振结构中有一个双键。即便是在特别的共振理论中,也必须知道等价结构(a)或(b)与不等价结构(c)之间的相对比重关系才能做出准确的判定。

9.25　试判断 I_3^- 的结构？

解 ☞　Lewis 结构表明中心 I 原子的 VSEPR 数是 5:两个邻接的键,3 个未共享电子对。为了确定三角双锥形的哪个顶点被端 I 原子占据,首先应找出一个结构使得未成对电子间的角最大。最理想的排列[图 9-45(a)]是未共享电子对间的角度都为 120°。其他排列[图 9-45(b)和(c)]将有两组是 90°的情况。因此端 I 原子必须占据中轴的位置,彼此成 180°,才是理想的线形结构。

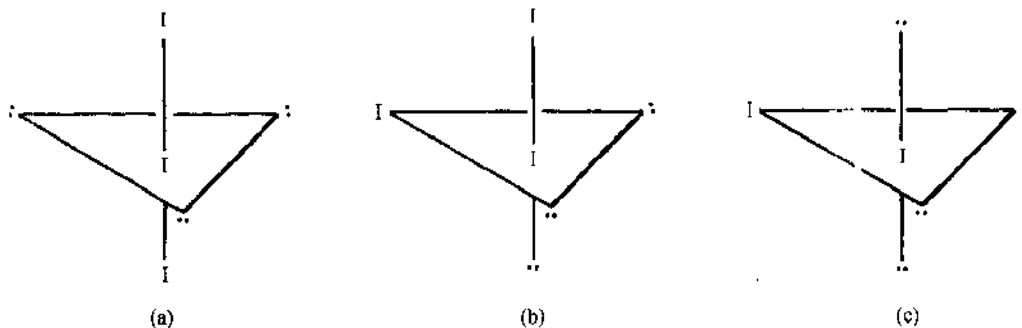


图 9-45　判断 I_3^- 的最可能的空间构型

配位化合物

9.26　含配合物离子 $Co(NH_3)_6^{3+}$ 的可溶性化合物在可见光 437 nm 有最大吸收。试问:(a)该配离子的 Δ 值是多少(单位:cm^{-1})？它是什么颜色？(b)如果它是低自旋的,推测这个离子有多少个未成对电子？如果它是高自旋的,又有多少个未成对电子？

解 ☞　(a)

$$\Delta=\left(\frac{1}{437\ \mathrm{nm}}\right)\left(\frac{10^9\ \mathrm{nm}}{10^2\ \mathrm{nm}}\right)=22\,900\ \mathrm{cm}^{-1}$$

离子的颜色是被吸收光的补色。因为离子颜色不仅由吸收光的波长决定，而且还取决于整个吸收带的形状及人眼对颜色的敏感度。所以通过上述已知数据对离子颜色做不出绝对性推测，只能作出一个较为可信的大致判断。在光谱蓝绿区域的吸收峰被认为包含了大部分蓝区和部分绿区。所以能够推测离子应呈黄色。

(b)Co^{3+} 的电子结构是[Ar]$3d^6$。未成对 d 电子造成自旋。如果该离子是低自旋，六个 d 电子将在三个 t_{2g} 轨道成对，自旋为0。如果是高自旋，除了利用三个 t_{2g} 轨道，还要利用两个 e_g 分子轨道（见图9-14）。其中有四个轨道被单电子占据，另一个被双电子占据，从而可以获得最大的未成对电子数为4。在此配合物中，Δ值足够高，可抵制电子的高自旋排布，使该配离子为反磁性。

9.27 预测(a)$Rh(NH_3)_6^{3+}$ 和(b)CoF_6^{3-} 的磁性？

解☞ (a)该问题可以通过与习题9.26比较得出答案。对于同一族不同元素组成的类似配合物，Δ随着原子数的增加而增加。因为$Co(NH_3)_6^{3+}$ 的Δ值很高使得这个离子是低自旋。那么$Rh(NH_3)_6^{3+}$ 也一定是低自旋，反磁性。实验测得的$Rh(NH_3)_6^{3+}$ 的Δ值是34 000 cm^{-1}，并且是反磁性。

(b)F^- 是一个弱场配体，倾向形成低Δ的配合物。因此可以预测该离子是高自旋，有4个未成对且平行自旋的电子[与习题9.26(b)比较]。Δ的测量值是13 000 cm^{-1}，并且的确是顺磁性。

异构体

9.28 写出C_4H_9Cl 的所有构造异构体？

解☞ C_4H_9Cl 的分子组成与丁烷(C_4H_{10})相似，只是用Cl代替了一个H。该化学式可以通过替代C_4H_{10}的两个异构体(图9-15)中任何位置的氢而得到，见图9-46。

正丁烷的两个端碳等价，两个内部的碳也等价。因此，用氯替代左端的碳与(a)所给的结构相同，都是表示同一种化合物。同样，去替代与左端碳相连的碳与(b)所给的结构相同。在异丁烷中，异构体(c)在中心碳原子上有一个氯，它仅有惟一一个异构体(d)。这是因为三个终端碳是等价的，由于围绕C—C轴的自由的转动，与被取代碳相连的几个氢没有实质上的差别，所以各个位置对与它们来说都是均等的。

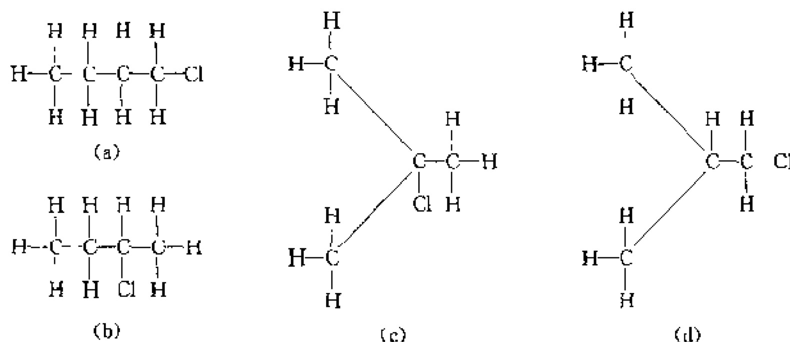
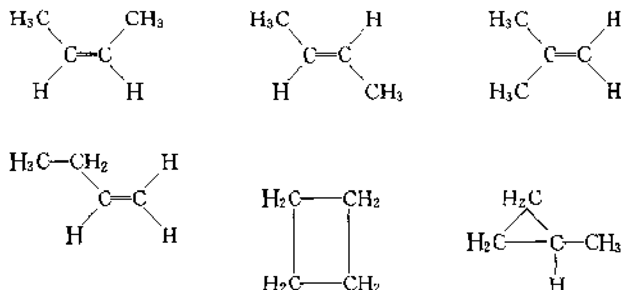


图9-46 C_4H_9Cl 的构造异构体

9.29 写出C_4H_8 的所有构造异构体和几何异构体？

解☞ 如果四个碳在一条线上，为了满足碳的四个化合价就一定存在一个双键。这个双键或者在中心两个碳原子之间，或者是一个中心碳原子与一个端碳之间。对于前者来说，由于端碳的不同位置会产生两个几何异构体。就后者而言，由于支链的不同位置会产生两个构造异构体。另外，有可能存在没有双键的环形结构。与习题9.5(c)中的N不同，C能形成三原子环形结构。综上所述，C_4H_8 共计有如下6个异构体：



此处把两个或三个氢及它们共同与之相连的碳以一个基团形式简易标记，省略了每个基团中的 C—H 键。

9.30 参照图 9-46，判断出哪一个 C_4H_9Cl 异构体有旋光性？

解 ☞ 化合物(b)是惟一存在旋光性的异构体。因为只有它有一个碳原子与四个不同的基团成键。而该异构体其他碳原子或其他异构体中的所有碳原子均至少与两个氢或两个 CH_3 基成键。

9.31 $[Rh(py)_3Cl_3]$有多少种几何异构体？(py 是配位体吡啶的缩写)

解 ☞ 仅有两种可能：一个是三个氯互成顺式在八面体的一个面上占据键位，三个吡啶则在与它们相对的平面上[图 9-47(a)]；另一个是两个氯互成反式，两个吡啶也互成反式[图 9-47(b)]。

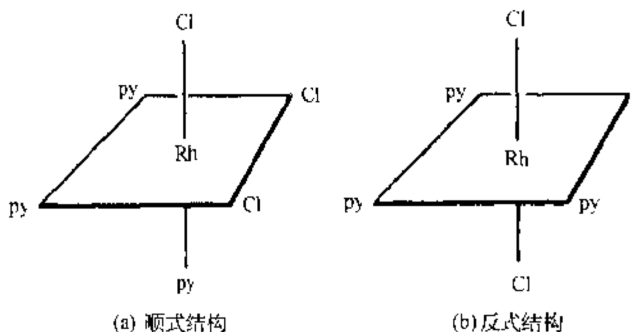


图 9-47　$[Rh(py)_3Cl_3]$的两种几何异构体

9.32 某些配位体具有螯合功能，它们至少含有二个原子可与中心原子(离子)成键。每个键位在配合表面都占据不同的顶点。1,2-乙二胺(缩写成 en)就是这样的配位体。两个成键原子是氮原子，en 的尺寸和形状使两个键位总是相互处于顺式。试问$[Cr(en_2)Cl_2]^-$有多少个几何异构体？哪一个异构体有旋光性？

解 ☞ 存在顺式和反式两类几何异构体(图 9-48)。每一个 en 都用弓形在两个键位间连接。两个顺式异构体(a)和(b)互为镜像结构。而结构(c)除了本身没有其他镜像结构。因此，只有顺式异构体有旋光性，反式异构体仅以自身为镜像。

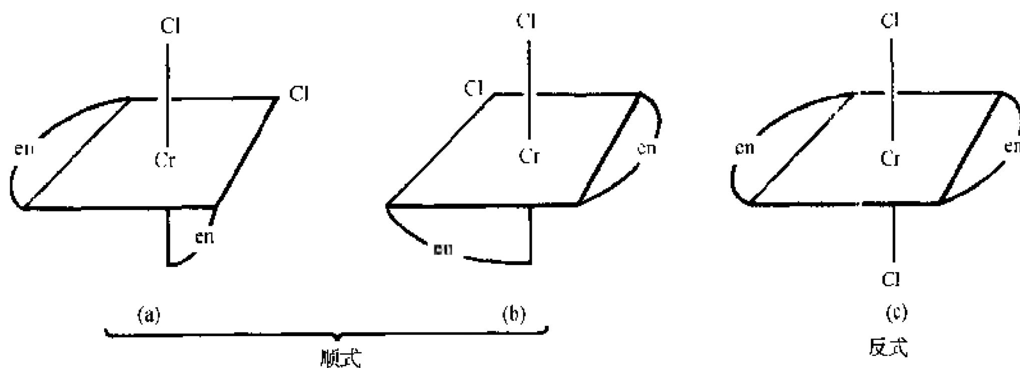


图 9-48　$[Cr(en_2)Cl_2]^-$的三个几何异构体

金属键

9.33 试解释为什么金属通常都有光泽？

解 ☞ 能带模型中的能级是连续的。在一个宽波长范围内的各种能量的光子都可被吸收。当吸收了能量的电子重新回到基态轨道时会释放出光。这就是金属发光即金属有光泽的机理。

9.34 试预测与第Ⅰ族元素相比，第Ⅱ族元素在密度、熔点以及机械强度方面的差异？

解 ☞ 与Ⅰ族元素相比，任一周期的第Ⅱ族元素的原子半径都较小，相互更为接近。同时在电子气中的电子数也多出 1 倍。彼此靠得更近、和+2 价离子间较强的电子作用力，以及电子气的高负电荷密度使第Ⅱ族元素产生了高密度和更强的键合能，进而造成了高熔点和高硬度。实验证明，第Ⅱ族

元素的密度比同周期的第Ⅰ族元素大2倍左右,熔点高几百度。

9.35 金属触摸起来比其他物质凉,这是因为它有很好的导热性。我们如何解释金属的特殊热导性?

解 ☞ 通常,物质通过原子的振动把热量从热端传递到冷端。而金属主要是通过电子气中的自由电子运动来传递热量。这些电子的流动性非常强。因此,金属有非常好的导热性。

补充习题

化学式

9.36 试判断下列化学式中括号内基团的电荷数:(a) $Ca(C_2O_4)$,(b) $Ca(C_7H_5O_3)_2 \cdot 2H_2O$ (c) $Mg_3(AsO_3)_2$,(d) $(MoO)Cl_3$,(e) $(CrO_2)F_2$,(f) $(PuO_2)Br$,(g) $(PaO)_2S_3$?

解 ☞ (a) −2; (b) −1; (c) −3; (d) +3; (e) +2; (f) +1; (g) +3

9.37 写出下列离子化合物的化学式:(a)氢化锂,(b)溴酸钙,(c)氧化铬(Ⅱ),(d)高氯酸钍(Ⅳ),(e)磷酸镍,(f)硫酸锌?

解 ☞ (a) LiH; (b) $Ca(BrO_3)_2$; (c) CrO; (d) $Th(ClO_4)_4$; (e) $Ni_3(PO_4)_2$; (f) $ZnSO_4$

9.38 命名下列化合物:(a) $Mg(IO)_2$,(b) $Fe_2(SO_4)_3$,(c) $CaMnO_4$,(d) $KReO_4$,(e) $CaWO_4$,(f) $CoCO_3$?

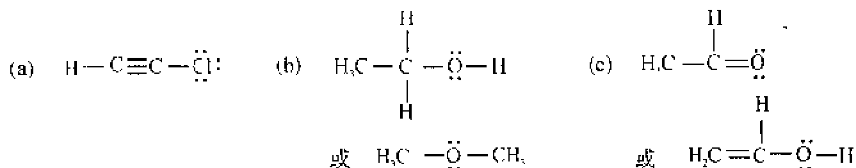
解 ☞ (a)次碘酸镁;(b)硫酸铁(Ⅲ);(c)锰酸钙;(d)高铼酸钾;(e)钨酸钙;(f)碳酸钴(Ⅱ)

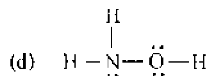
9.39 砷酸钾的化学式为 K_3AsO_4,亚铁氰化钾的化学式为 $K_4Fe(CN)_6$。请写出下列化合物的化学式:(a)砷酸钙,(b)砷酸铁(Ⅲ),(c)亚铁氰化钡,(d)亚铁氰化铝?

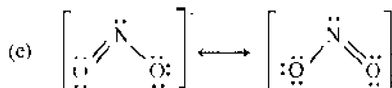
解 ☞ (a) $Ca_3(AsO_4)_2$; (b) $FeAsO_4$; (c) $Ba_2Fe(CN)_6$; (d) $Al_4[Fe(CN)_6]_3$

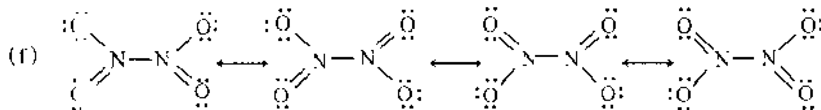
9.40 试写出下列物质的 Lewis 结构式:(a) C_2HCl,(b) C_2H_6O,(c) C_2H_4O,(d) NH_3O,(e) NO_2^-(两个氧处于端位),(f) N_2O_4(所有的氧均处于端位),(g) OF_2?

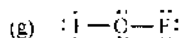
解 ☞



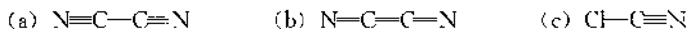
(d) 

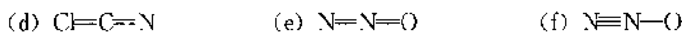
(e) 

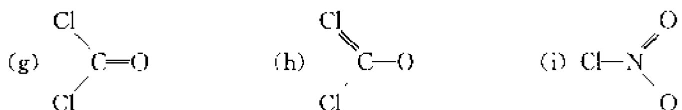
(f) 

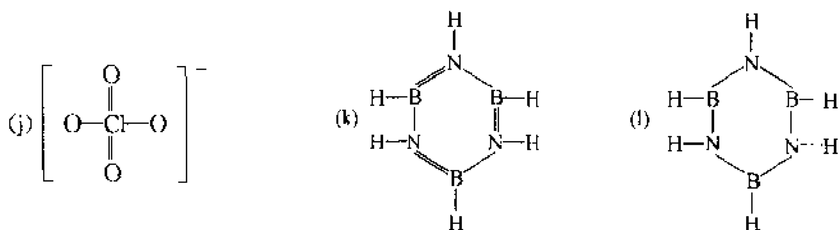
(g) 

9.41 通过添加必要的孤对电子完成下列结构式,并求出它们的形式电荷?



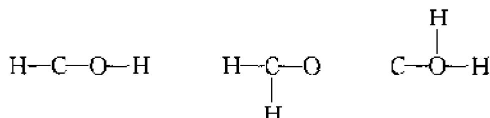






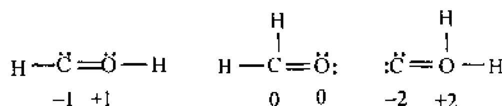
解 (a)均为 0;(b)一个 N 为−1(即没有达到八隅体结构的那个 N),另一个 N 为+1;(c)均为 0;(d)Cl 为+1,N 为−1;(e)端 N 为−1,中心 N 为+1;(f)中心 N 为+1,O 为−1;(g)均为 0;(h)与双键连的 Cl 为+1,O 为−1;(i)N 为+1,与单键连的 O 为−1;(j)Cl 为+1,两个与单键相连的 O 为−1;(k)每一个 N 均为+1,每一个 B 均为−1;(l)均为 0

9.42 已知甲醛的化学式为 CH_2O,假设有三种 Lewis 结构可以表示这种化学式:



在上面的三个结构中,12 个电子有 6 个被使用。另外 6 个电子被用来完成 C 和 O 的八隅体结构。算出 C 和 O 的形式电荷数,并判断哪一个结构式是正确的?

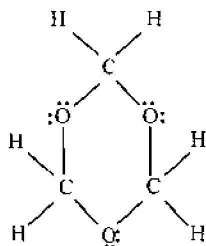
解



中间的结构式是正确的。

9.43 在一定条件下,三个甲醛分子可以连成一个环形分子。请画出它的 Lewis 结构,正确的结构应是 C 和 O 原子交替相连。

解



键合性质

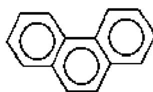
9.44 在 ClO_4^- 中 Cl 和 O 间的键长是 144 pm,请推出该离子的价键结构?

解 根据表 9-2 数据算出 Cl—O 单键的键长为 165 pm,因此必须考虑此键的双键性质。

9.45 试问下列各芳烃有多少个共振结构?



(a)蒽



(b)菲

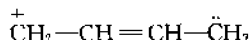


(c)并四苯

解 (a)4;(b)5;(c)5

9.46 1,3-丁二烯通常被写成 $H_2C=CH—CH=CH_2$。中心两个碳原子间的键长为 146 pm。试对此结构作出适当的评价?

解 一个单键的键长应该是 77+77=154 pm。因此在该结构中,中心碳原子间一定存在包含双键的非八隅体共振结构,比如



9.47 C—C 键的平均键能是 347 kJ/mol。能否由此推测出 Si—Si 单键的键能?并说明原因。

解 ☞　由于Si原子比C原子大，因此它会有较少的轨道重叠，它的键能可能小于300 kJ/mol。

9.48　回答下列问题：(a)CN^-，CN，CN^+的键级分别是多少？(b)它们中谁的键长最短？

解 ☞　(a)CN^-：3；CN：$2\frac{1}{2}$；CN^+：2；(b)CN^-

9.49　在第二周期中，除了O_2外还有哪些双原子同核分子是顺磁性的？

解 ☞　B_2

9.50　假定第二周期元素可形成同核双原子分子，那么哪些将有0键级？

解 ☞　Be_2，Ne_2

9.51　偶极矩的单位用"debye"表示，

$$1\ \text{debye} = 10^{-18}(\text{esu})\cdot\text{cm}$$

其中esu为电荷的静电单位，它可被定义为：$1C = 2.998\times10^{9}$esu。试用国际标准单位表示1 debye的值？

解 ☞　3.336×10^{-30} C·m

9.52　试说明用通常方法表示的六边形苯环中的六个电子是怎样分布的？

解 ☞　这六个电子占据在由p轨道形成的分子轨道上，他们全部垂直于分子所在平面，但在该平面没有分布。因此，电子云密度可以描述成两个环形云，一个在分子的上方，一个在分子的下方。

9.53　HBr的偶极矩为2.60×10^{-30} C·m，两个原子间距离是141 pm。求HBr键离子性百分数？

解 ☞　11.5%

9.54　NH_3、AsH_3和BF_3的偶极矩分别为4.97×10^{-30}、0.60×10^{-30}和0.00×10^{-30} C·m。试判断它们的分子形状？

解 ☞　NH_3和AsH_3是锥形结构，BF_3是平面结构。仅根据偶极矩，无法判定NH_3和AsH_3锥形结构的相对匀称情况，因为N和As的电负性不同。

9.55　在$AsCl_3$中，As—Cl的键距是217 pm。试估计As的共价单键半径？

解 ☞　118 pm

9.56　已知C_2H_4中碳碳双键的键能是615 kJ/mol，C_2H_6中碳碳单键的键能是347 kJ/mol。为什么双键键能明显小于单键键能的二倍？

解 ☞　组成σ键的原子轨道以头碰头形式形成较大的电子重叠。而组成π键的p轨道垂直地指向核间轴，仅形成肩并肩的电子重叠，重叠效果不如σ键。

9.57　计算下面反应的ΔH？



$$C_2H_5Cl(g) \longrightarrow HCl(g) + C_2H_4(g)$$

已知下列键能(单位：kJ/mol)：

C—C	C—H	Cl—Cl	C—Cl	H—Cl	C=C
348	414	242	327	431	615

解 ☞　+43 kJ

9.58　已知HF(g)的$\Delta H_f^\ominus$是-271 kJ/mol，并知道下列键能(单位：kJ/mol)：

H—F	H—H
565	435

试计算F—F的键能？

解 ☞　153 kJ/mol

分子的形状

9.59　在一些晶体化合物中，铂和氯的间距是232 pm。如果这个值在图9-18中的两个化合物中使用，结构(a)和结构(b)中两个氯原子的间距分别应是多少？

解 ☞　(a)464 pm；(b)328 pm

9.60　已知一个聚合物分子是由1001个碳原子在一直线上以逐一成键形式聚合而成的。在确保分子中任意

一个 C—C—C 四面体角正常存在的基础上，该分子的最大长度是多少？

解 ☞　126 nm

9.61　通过电子显微镜可以检测到一种植物细菌。发现它是由直径为 15.0 nm，长度为 300 nm 的均匀圆柱形粒子组成。这个细菌的单位体积是 0.73 cm^3/g。如果一个细菌粒子就是一个分子，请问它的分子量是多少？

解 ☞　4.4×10^{7}

9.62　假定 C—Cl 键的共价半径加和，图 9－49 三个二氯苯中两个氯的距离分别应是多少？假设苯环是一个正六边形，并且每一个 C—Cl 键与通过该六边形的中心直线重合。已知相邻两个碳的距离是 140 pm。

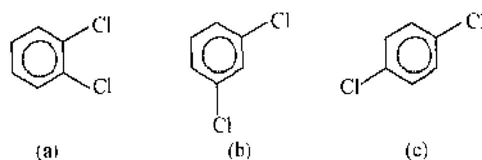


图 9－49　二氯苯的三个构造异构体

解 ☞　(a)316 pm；(b)547 pm；(c)632 pm

9.63　试参考习题 9－43(a)中的图，估计蒽中碳架的长度和宽度？假设环状六边形中碳碳键均是 140 pm。

解 ☞　长 730pm，宽 280pm

9.64　BBr_3 是一个对称的平面分子，所有的 B—Br 都互成 120°。已知溴原子间的距离是 324 pm，溴的共价半径是 114 pm，试估计硼的共价半径（假设该分子中仅存在单键）？

解 ☞　73pm

9.65　求算下面各物质中中心原子的 VSEPR 数分别为多少（提示：首先画出它们的 Lewis 结构）？(a)SO_2，(b)SO_3，(c)SO_3^{2-}，(d)SO_4^{2-}，(e)SF_6，(f)S_3^{2-}

解 ☞　(a)3；(b)3；(c)4；(d)4；(e)6；(f)4

9.66　求算上题中每个物质的键角？

解 ☞　(a)略小于 120°；(b)120°；(c)略小于 109°28′；(d)109°28′；(e)90°；(f)略小于 109°28′

9.67　指出下面各物质的 VSEPR 数、形状和键角？(a)XeF_4，(b)XeO_3，(c)XeF_2

解 ☞　(a)6，正方形，90°；(b)4，顶点有非键电子对的三角锥形，略小于 109°28′；(c)5，直线形，180°。

9.68　下列哪些分子或离子是直线形的（即所有键角为 180°）

(a)OF_2，(b)HCN，(c)H_2S，(d)CO_2，(e)IF_2^-

解 ☞　(b)，(d)，(e)

9.69　下面哪些分子或离子具有弯曲构形？

(a)$BeCl_2$，(b)HOCl，(c)HO_2^-，(d)NH_2^-，(e)N_3^-

解 ☞　(b)；(c)；(d)

9.70　下面哪些分子或离子是平面形？

(a)BF_3，(b)XeO_4，(c)NO_3^-，(d)C_2H_2，(e)HN_3

解 ☞　(a)，(c)，(d)，(e)；(d)是标准的直线形，(e)末端的 H 发生弯曲

9.71　下列哪些分子或原子有偶极矩？

(a)CH_2Cl_2，(b)顺-$C_2H_2Cl_2$，(c)反-$C_2H_2Cl_2$，(d)CH_2CCl_2，(e)SF_4，(f)XeF_4，(g)[illegible]F_2，(h)H_2SO_4，(i)NH_4^+，(j)N_2H_4，(k)NCl_3

解 ☞　(a)，(b)，(d)，(e)，(h)，(k)

9.72　如果不考虑氢原子，你认为下列分子或原子中哪些是平面的结构？

(a)$CH_3CHCHCl$，(b)HNO_3，(c)$H_2PO_4^-$，(d)$SOCl_2$，(e)C_6H_5OH（苯酚）

解 ☞　(a)，(b)，(e)

配合物

9.73 命名下列物质(en=乙二胺,py=吡啶):
(a)$[Co(NH_3)_5Br]SO_4$,(b)$[Cr(en)_2Cl_2]Cl$,(c)$[Pt(py)_4][PtCl_4]$,(d)$K_2[NiF_6]$,
(e)$K_3[Fe(CN)_5CO]$,(f)$CsTeF_5$

解 ☞ (a)硫酸一溴五氨合钴(Ⅲ)
(b)氯化二氯二乙二胺合铬(Ⅲ)
(c)四氯合铂(Ⅱ)酸四吡啶合铂(Ⅱ)
(d)六氟合镍(Ⅳ)酸钾
(e)一羰基五氰基合铁(Ⅱ)酸钾
(f)五氟合碲(Ⅳ)酸铯

9.74 写出下列化合物的化学式:
(a)硝酸一溴三氨合铂(Ⅱ),(b)水合二氯二乙二胺合钴(Ⅱ),(c)溴化硫酸五氨合钴(Ⅲ),(d)六氟合铂(Ⅳ)酸钾,(e)氯化二溴四水合铬(Ⅲ),(f)七氟合锆(Ⅳ)酸氨

解 ☞ (a)$[Pt(NH_3)_3Br]NO_3$;(b)$[Co(en)_2Cl_2]\cdot H_2O$;(c)$[Co(NH_3)_5SO_4]Br$;
(d)$K_2[PtF_6]$;(e)$[Cr(H_2O)_4Br_2]Cl$;(f)$(NH_4)_3[ZrF_7]$

9.75 已知$IrCl_6^{3-}$的Δ值是27 600 cm^{-1},(a)它的最大吸收峰是多少?(b)推测该离子的磁性?

解 ☞ (a)362 nm;(b)反磁性

9.76 回答下列问题:(a)在第一过渡系金属组成的正八面体配合物中,过渡金属基态拥有的未成对电子数最大是多少?(b)哪些金属有此最大数?它们在何种氧化态时拥有此最大数?

解 ☞ (a)5;(b)Mn(Ⅱ),Fe(Ⅲ)

9.77 如果可形成正八面体配合物的第一过渡系金属有d^i构型(在它的相应氧化态),那么i为何值时单凭磁性即可区分强场和弱场配位体?

解 ☞ 4,5,6,7

9.78 在稀溶液中,$Fe(CN)_6^{4-}$和$Fe(H_2O)_6^{2+}$有颜色。已知前者是低自旋,后者是高自旋。试问:(a)它们的未成对电子数是多少?(b)考虑它们Δ值的明显差异,解释为什么这两种离子都会有颜色?

解 ☞ (a)$Fe(CN)_6^{4-}$的未成对电子数是0,$Fe(H_2O)_6^{2+}$的未成对电子数是4;(b)$Fe(CN)_6^{4-}$的Δ值太大了以至于它在紫外有吸收峰,$Fe(H_2O)_6^{2+}$的Δ值太小了以至于它在红外有吸收峰。两者对可见光均有一定程度的吸收。

9.79 六水合铁(Ⅲ)离子一般说来是没有颜色。它的溶液遇到NCS^-会变红。请解释原因。

解 ☞ H_2O不是强场配位体。NCS^-有空的π^*轨道,它与金属的t_{2g}轨道重叠并能通过金属获得电子。这个新形成的键加强了金属-配位体的强度,降低了t_{2g}的能级。因此NCS^-是一个强场配位体。强场配位体可以增加Δ值并降低$d-d$最大吸收峰的波长,使其由近红外进入可见区域。

异构体

9.80 下面化学式分别能画出几种构造异构体:(a)C_5H_{12},(b)C_3H_7Cl,(c)$C_3H_6Cl_2$,(d)$C_4H_8Cl_2$,
(e)$C_5H_{11}Cl$,(f)C_6H_{14},(g)C_7H_{16}

解 ☞ (a)3;(b)2;(c)4;(d)9;(e)8;(f)5;(g)9

9.81 请写出链烷烃(C_nH_{2n+2},n为整数)中分子量最小的实验式,它至少有一个构造异构体具有旋光性

解 ☞ C_7H_{16}

9.82 如果不考虑环形化合物,下列分子的构造异构体和几何异构体是多少?
(a)C_3H_5Cl,(b)$C_3H_4Cl_2$,(c)C_4H_7Cl,(d)C_5H_{10}?

解 ☞ (a)4;(b)7;(c)11;(d)6

9.83 对于正方形共平面配合物$[Pt(NH_3)(NH_2OH)py(NO_2)]^+$,它可能有多少个几何异构体?请画出这些异构体。

解 ☞ 有三个几何异构体。某个配体与其余三个的任何一个都可构成对位排列。当某两个配体处于对位时，其余两个配体调换位置是无意义的。

9.84 推测$[Ir(en)_3]^{3+}$是否有旋光异构体。如果有，请用图证明这两个旋光异构体并不是一个化合物简单的旋转形成的。

解 ☞ 有旋光异构体。它可用图 9－50 表示

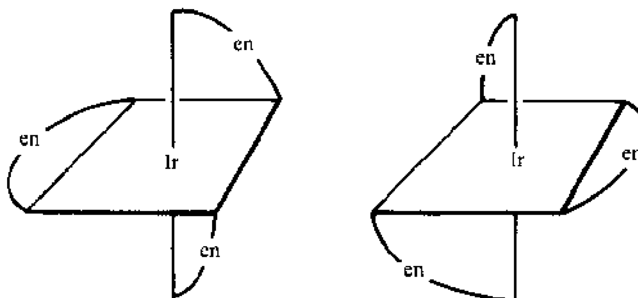


图 9－50 $[Ir(en)_3]^{3+}$的旋光异构体

9.85 $[MenXY_4]$有多少种异构体？其中 M 是中心金属，en 是双配位体乙二胺，X 和 Y 是单配体。并简单说明它们的不同之处。

解 ☞ 有两种几何异构体。其中一个异构体有两个 Y 为反式，另一个异构体中所有的 Y 都是顺式。

金属键

9.86 在硅中，由 $3s$ 和 $3p$ 原子轨道组成的成键分子轨道能带和等量反键分子轨道能带在能量上有很大的差距。硅是电子的导体吗？请解释。

解 ☞ 不是。在含有 N 个原子的晶体中有 $4N$ 个分子轨道，其中有 $2N$ 个成键轨道。$4N$ 个价电子将填充到 $2N$ 个成键轨道中；而金属的导电性要求能带不能被充满。

9.87 试解释温度的升高将如何影响电子的导电性？

解 ☞ 温度升高降低导电性。因为剧烈的原子活动将阻断大范围的晶格序，从而阻碍分子轨道覆盖整个晶体。

9.88 大多数金属都具有延展性和可塑性，而其他的多数固体则是正好相反。用电子气模型说明金属的这些性质。

解 ☞ 由于金属原子相距较远而且电子气对变形没有太多的抑制，一层原子相对另一层原子的滑动将不要求很多能量。所以，外力使金属晶体变形而不是粉碎。

第 10 章 固体和液体

不能把固体理解成是由物质的基本单元、原子和分子简单堆积而成的。但固体的某些简单性质很有助于透彻地了解固体物质的本质。其中性质之一是所有的晶态固体都具有一定的几何形状，其内部结构质点(原子、离子或分子等)在三维空间有规律地重复排列形成了完整的宏观晶体物质。

晶体

结构质点在晶体内部的排列模式称为晶格。晶胞是晶体的最小单位，它在三维空间内无限重复就形成了晶格。宏观晶体物质的性质，包括它的所有对称性，均可通过单位晶胞的概念加以理解。

采用数学的方法对微观晶体结构进行分类时发现，结构质点在晶体结构中排列模式只有14种。这14种空间格子被称为 Bravais 点阵(或 Bravais 格子)。

本书中只详细介绍三种具有等轴对称性的 Bravais 点阵：简单立方格子，面心立方格子和体心立方格子。相应的单位晶胞示于图10-1。实际上，立方体的角以及棱和面的中心為阵点表示原子或离子在晶体中所处的位置。这些原子或离子并不是孤立点，而是相互接触的立体微粒。为了形象化地表现出空间排列结构，在图10-1中故意把这些微粒缩小。用 a 表示立方体的边长，称为晶胞常数。所有立方晶系的晶体物质均是由这一类立方晶胞堆积而成，或者说是将各晶胞面挨着面地填满晶体所占的整个空间。

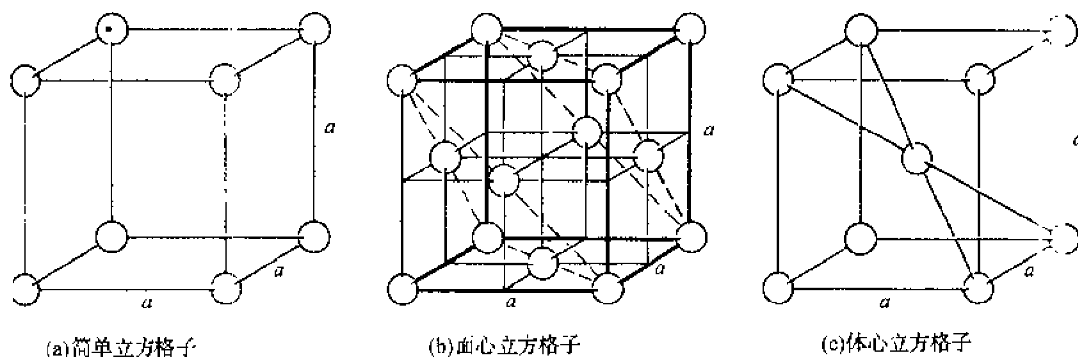


图10-1 三种立方晶系的晶胞结构

六方晶系的对称性比立方晶系低。这种晶胞具有一个稍微畸变的立方格子，相对的晶面相互平行，相应的几何形状称为平行六面体。冰的晶体结构就属于六方晶系。它的单位晶胞为棱柱体，有一条对称轴垂直于菱形底面，底面上的棱边等长且互成60°和120°。图10-2给出了典型六方晶胞结构。菱形底面的边长由 a 表示，晶胞的高用 c 表示。六方棱柱体上由三个六方晶胞所组成。

根据晶胞特征可以求算出一块完美晶体的堆积密度。将晶体的质量均分到各晶胞中，然后将单位晶胞的体积除以一个晶胞均摊到的质量。在计算晶胞质量时应首先知道每个晶胞中所含的微粒数。显然图10-1所示的某些微粒不只是属于一个晶胞。以图10-3为例，处于某立方晶胞角上的微粒 A 同时为8个相邻晶胞所共有，所以微粒的质量只有1/8属于该晶胞。同理，棱上微粒 C 和面上微粒 B 的质量应该分别被4个和2个晶胞所平分。处于体内的微粒 G 才完全属于该晶胞。

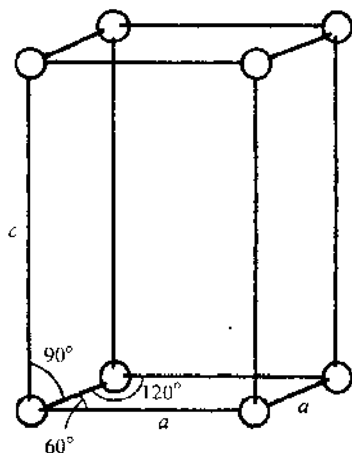


图 10－2　六方晶系的晶胞结构

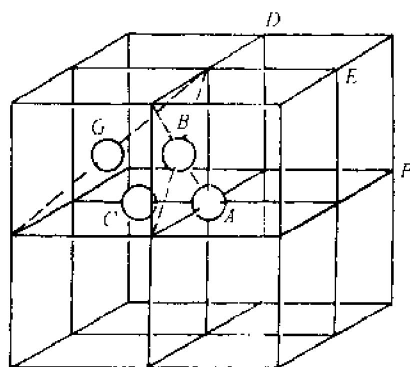


图 10－3　八个立方晶胞的堆积结构

配位数

在晶体物质中某原子的配位数，就是该原子周围最邻近的原子数。对一给定的晶格结构，配位数是一个常数[见习题 10.1(b)和 10.12(d)]。

密堆积

假设晶体中的微粒是等径圆球，等径圆球的空间占有率最高的晶格结构称为密堆积结构。在晶体中有两种简单的晶格结构表现出微粒的最密堆积。如图 10－4 所示，大圆环表示第一层球，每个球周围排有 6 个球构成二维密堆积层，正方形表示的第二层球的球心恰好对准第一层的空隙中心。如果第三层球和每个奇数层球都与第一层球对齐，所得结构称为六方密堆积，相应的晶胞结构在习题 10.12 中表述。

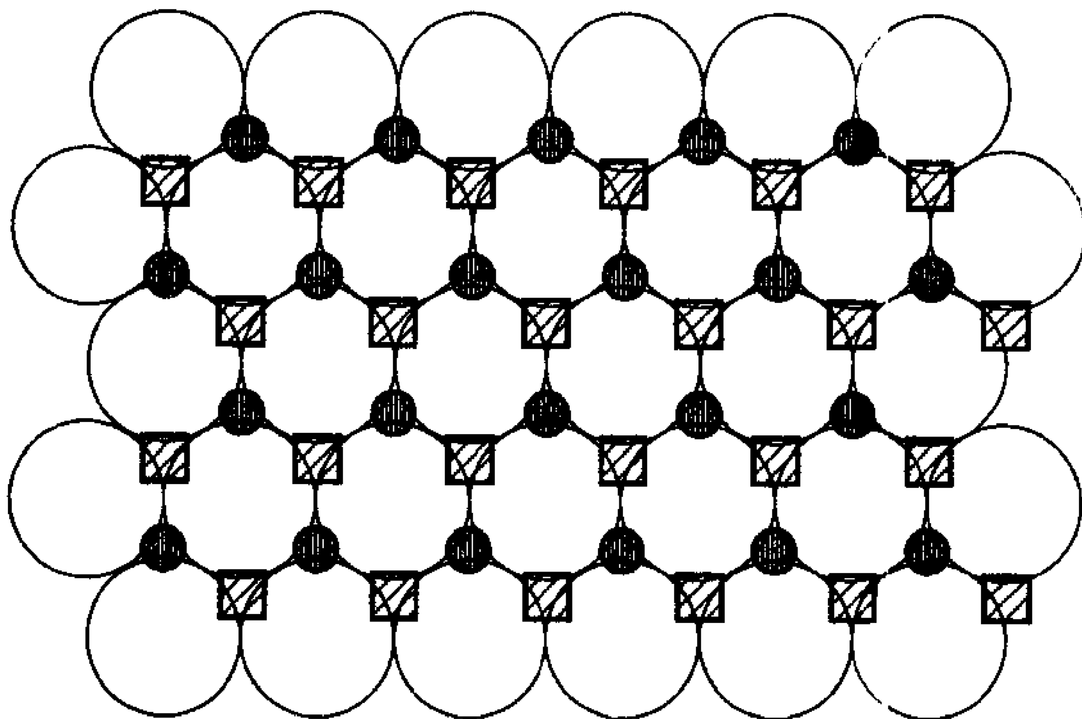


图 10－4　等径圆球的密堆积

如果第三层球不与第一层球对齐，而是摆放在第一层和第二层都露出的空隙上面(见图

10-4 中的小环位置)，这种结构称为立方密堆积，其晶胞结构就是面心立方格子。密堆积层垂直于立方格子的对角线[见图 10-1(b)虚线三角形]。

等径圆球的空间占有率又称为堆积因数。上述两种密堆积的堆积因数均为 74.05%，两种晶格的配位数也都是 12。在两个密堆积层间存在两类不同的空隙。有时候这些空隙可以容纳外来微粒，因此了解空隙的几何构造是十分重要的。在同一层的三个球与上层或下层最邻近的第四个球堆成的空隙称为四面体空隙，而在同一层的三个球与交错排列的另一层的三个球之间形成的空隙称为八面体空隙。图 10-1(b)中等边长为 $a/2$ 的小立方体所围的中心区域就是四面体空隙，显然四面体空隙小于八面体空隙。

晶体中的作用力

在不同晶体物质中，其微粒间作用力的强度差别很大。如在 CO_2 和苯等分子晶体中，单个分子作为晶格质点。每个分子几乎与其他分子无关，实际上依然保留着单个分子在气态或液态中的几何构形(键长和键角等)。分子间是靠微弱的 van der Waals 引力和氢键结合的，所以这些晶体的熔点低、硬度小。氢键本质上还是静电引力，它是一个与高电负性原子共价结合的氢原子带有部分正电荷，能再与另一个高电负性原子极性键合的作用。氢原子与电负性高的氟、氧、氮和氯等元素形成的极性共价键，往往容易产生氢键。例如在气相中 H_2O 的两个 O－H 键的夹角为 104.5°，而在晶体中则是 109°28′。这是因为在冰中每个水分子都是通过氢键与四个水分子相联系，形成变形的四面体结构，每个氧都被四个氢所包围，构成四面体结构，其中两个氢是以共价键与氧相连，另外两个是以氢键相连。

在金属物质中，晶格微粒是靠金属离子和自由电子之间的引力结合的，这种键力的主要特征是无方向性。在金属中“固定的键角”一概念已失去意义。为了获得稳定的晶体结构，金属原子或离子采取密堆积排列方式。碱金属和铁则例外，它们具有体心立方堆积结构。在共价晶体(又称原子晶体，例如金刚石和碳化硅)中，组成晶格的质点是原子，原子间通过共价键连接成庞大的三维网状结构，其键角主要由各个原子形成共价键的要求而确定。

离子半径

在离子晶体中，晶格质点是正、负离子，质点间的引力主要是静电作用。为了避免同号电荷的相斥作用，每个离子周围等距离地排列着异号离子，正、负离子在接触距离内彼此靠近，而同号离子彼此相互远离。事实上，正、负离子之间存在一定的平衡距离，就好像两个带异号电荷的圆球，到了相互接触时就无法再趋进了。通常把离子间的平衡距离规定为正负离子的半径和。某些常见的离子半径数据列于表 10-1。

表 10-1　离子半径

离　子	半径/pm	离子	半径/pm
Li^+	60	Cd^{2+}	97
Na^+	95	Ni^{2+}	69
K^+	133	Al^{3+}	50
Cs^+	169	H^-	208
Ag^+	126	F^-	136
Mg^{2+}	65	Cl^-	181
Ca^{2+}	99	Br^-	195
Sr^{2+}	113	I^-	216
Ba^{2+}	135	O^{2-}	140
Zn^{2+}	74	S^{2-}	184

液体中的作用力

在液体中，原子、离子和分子等微粒间作用力的种类与固体物质的一样。尽管在高于熔点

后这些作用力已无法把原子、离子和分子继续束缚在原来的晶格位置上，但在多数情况下它们的强度还足以阻止液体的蒸发。

液态金属或液态盐除非是在工业生产工艺中，否则是不常见的。这是由于微粒间作用力如此之强，使其熔点很高且维持液态的温度范围很宽。

水、苯和溴是最普通的分子组成的液体物质，它们凝固后形成分子固体 各分子通过弱化学键作用与邻近的其他分子键合，氢键是诸弱化学键作用中最强的，其余统称为 van der Waals 引力。所有的原子和分子均相互吸引。如果一个分子具有固有偶极，则偶极-偶极间的相互吸引对弱化学键作用具有重要的贡献。即便不存在固有偶极，分子间也可靠瞬时偶极相互吸引，这种力称为色散力（又称 London 力）。一般来说，分子所含的电子越多，变形性就越大，则分子间的色散力也就越大。

分子间弱化学键作用可通过物质的挥发性质展示出来，弱化学键作用愈大沸点愈高。所以，对于稀有气体随原子量增加，色散力增强，沸点增高。将 $SiCl_4$（b. p. 57.6℃）与 PCl_3（b. p. 75.5℃）比较可以发现，在后者中存在着偶极-偶极引力作用。氢键和偶极-偶极引力作用在比较有机化合物性质时十分重要，例如 C_2H_6（b. p. −89℃，仅有色散力）、CH_3F（b. p. −78℃，偶极作用）和 CH_3OH（b. p. 65℃，氢键）。对于通式为 C_nH_{2n+2} 的烷烃，直链比支链异构体的沸点高。这是因为直链分子与周围分子有更大的接触面积。

习 题 解 答

晶体的尺寸

10.1 金属 Au 为面心立方结构。晶胞常数为 $a=407.0$ pm [见图 10－1(b)]。试问：(a)两个最邻近金原子的间距为多少？(b)每个金原子的配位数为多少？(c)金属 Au 的密度？(d)证明金属 Au 的堆积因数为 0.74。

解 ☞ (a)在图 10－1(b)中选取位于角上的一个金原子作为考虑对象。它与另一个角上金原子相距为 a，而与面心金原子的距离为晶面对角线的 1/2，即：

$$\frac{1}{2}(a\sqrt{2})=\frac{a}{\sqrt{2}}$$ ，此数显然比 a 短。

因此，两个最邻近金原子的间距为

$$\frac{407.0}{\sqrt{2}}=287.8\ \text{pm}$$

(b)此问的关键是求出以角上金原子为中心的等距面上有多少个金原子？选取图 10－3 A 点作为中心原子，B 是离 A 最近的面心原子之一。在 ABD 平面上还有另外 3 个这样的点与 A 等距；它们分别位于上右、下左和下右 3 个小 1/4 正方形中心。在平行于纸面的 ACE 平面上也有 4 个处于小 1/4 正方形中心的 4 个点与 A 等距。同样，在垂直于纸面的 ACF 平面上，有 4 个处于小 1/4 正方形中心的 4 个点与 A 等距。因此，A 的周围总计有 12 个最邻近的金原子与其配位，这正是我们所预期的密堆积晶体结构的配位数。

如果选处于面心位置的 B 点作为中心原子，也同样能够得到此结果。

(c)在面心立方结构中，总计有 8 个角上点和 6 个面心点，

$$\text{单位晶胞的质量}=\frac{1}{8}(8\,m)+\frac{1}{2}(6\,m)=4\,m$$

其中 m 是金原子的质量，197.0 u。换算成克，

$$m=(197.0\ \text{u})\left(\frac{1\text{g}}{6.023\times10^{23}\text{u}}\right)=3.27\times10^{-22}\text{g}$$

则，

$$\text{金的密度}=\frac{4\,m}{a^3}=\frac{4(3.27\times10^{-22}\text{g})}{(4.070\times10^{-8}\text{cm})^3}=19.4\ \text{g/cm}^3$$

反过来，如果已知晶胞常数、密度和原子质量的精确数值，利用本题解法可求出 Avogadro 常数。

(d)因为在密堆积结构中最相邻的原子间是相互接触的，那么在(a)中计算得到的两个最邻近金原子的间距，$a/\sqrt{2}$，应该等于两个原子圆球的半径和($2r$)。所以

$$r=\frac{a/\sqrt{2}}{2}=\frac{a}{2^{3/2}}$$

由(c)可知，单位晶胞中含有4个金原子。因此

$$4\text{个金原子的体积}=4\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right)=4\left(\frac{4}{3}\pi\right)\left(\frac{a}{2^{3/2}}\right)^3=\frac{\pi a^3}{3\sqrt{2}}$$

所以，

$$\text{堆积因数}=\frac{4\text{个金原子的体积}}{\text{单位晶胞的体积}}=\frac{\pi a^3/3\sqrt{2}}{a^3}=\frac{\pi}{3\sqrt{2}}=0.7405$$

在运算中金的晶胞常数被约掉，所以此结果适用于任何密堆积结构。计算所得的 Au 的金属半径为 $r=a/2\sqrt{2}=143.9$ pm，此数不同于 Au 的离子半径和共价半径。

10.2 在 Au 的晶体结构中的确存在四面体和八面体两种空隙。试求(a)处于四面体空隙的杂原子与金原子的间距？(b)处于八面体空隙的杂原子与金原子的间距？以及在每种情况中每个金原子配有多少个空隙？

解 ☞ (a)参见图 10-1(b)，容易想象出在上左前 1/8 小立方体中有一个四面体空隙。此空隙中心与占据在角上的4个金原子等距，这个距离为小立方体对角线的 1/2，即

$$\frac{1}{2}\sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2+\left(\frac{a}{2}\right)^2+\left(\frac{a}{2}\right)^2}=\frac{a\sqrt{3}}{4}$$

这4个占据在角上的金原子的连线将明确地勾画出一个规则四面体的轮廓(见习题 9.18)，四面体的中心就是到4个角等距的点。从而证实了四面体的存在。由于每个晶胞中含有8个四面体空隙和4个金原子(见习题 10.1)，所以相当于每个金原子配有 $8\div4=2$ 个空隙。

(b)在图 10-1(b)中，把晶胞中心看作一个空隙的中心，此中心与6个面心金原子等距，并且对于空隙中心这6个金原子是最邻近的。这6个金原子作为顶点构成了规则八面体轮廓；其面为等边三角形(边长等于小立方体的侧面对角线)。显然，八面体所围空间的中心就是空隙。空隙中心与最邻近金原子的距离为 $a/2$。只要我们意识到实际晶格是由单位晶胞在三维尺度上无限堆积而成的(见图 10-3)，就很容易发现在单位晶胞边棱的中心仍然是一个八面体空隙。每个这种边棱上的空隙同时被4个晶胞所共有，每个立方晶胞含有12条边棱，所以每个晶胞应含有 $1+1/4(12)=$ 个八面体空隙。八面体空隙与金原子的比为 $4:4=1$。

注意两种空隙对填入的杂原子或合金的第二种原子的有利条件。如果晶体微粒间的作用主要取决于最邻近微粒间的相互作用，则八面体空隙是有利的，因为有更多的最邻近微粒(为6，而四面体空隙为4)相互作用。但在四面体空隙中最邻近微粒间距较短(为 $a\sqrt{3}/4=0.433a$，而八面体空隙为 $0.500a$)，这对于任何客体原子都有利于获得较大的势能作用。显然，八面体空隙比四面体空隙大，在不使基质晶格产生应变的条件下，前者能够接纳更大的杂原子或合金原子。

10.3 在 CsCl 晶胞结构中，Cl^- 离子占据立方格子的8个顶点，Cs^+ 离子处于立方格子的中心。运用表 10-1 给出的离子半径数据，求算晶胞常数 a，并与由 CsCl 实测密度(3.97 g/cm³)求出的 a 值相比较。

解 ☞ 图 10-5(a)给出 CsCl 单位晶胞示意图，其中空圆球和实圆球分别表示 Cl^- 离子和 Cs^+ 离子。为了能够清晰地表达各个离子的相对位置，故意将代表离子的圆球缩小了。图 10-5(b)则更为逼真地描述了 ABC 直角三角形，表明负离子-正离子-负离子沿立方体对角线 AC 相接触。

假设最邻近的 Cs^+-Cl^- 间距就是 Cl^- 和 Cs^+ 的离子半径和，即

$$169+181=350\ \text{pm}$$

这一距离应为立方体对角线的 1/2，或 $a\sqrt{3}/2$。所以

$$\frac{a\sqrt{3}}{2}=350\ \text{pm}\quad\text{或}\quad a=\frac{2(350\ \text{pm})}{\sqrt{3}}=404\ \text{pm}$$

如果知道每个晶胞中的离子数目，则也可用密度来求算 a。单位晶胞中 Cl^- 离子数目等于角上氯离子数目的 1/8，即 $\frac{1}{8}(8)=1$。每个晶胞只含1个 Cs^+ 离子。每个晶胞中的离子或原子数应该与化合物的实验式一致。一个 CsCl 单位的质量为

$$\frac{132.9+35.5}{6.02\times10^{23}}\text{g}=2.797\times10^{-22}\text{g}$$

$$单位晶胞体积 = a^3 = \frac{质量}{密度} = \frac{2.797\times10^{-22}\,g}{3.97\ g/cm^3} = 70.4\times10^{-24}\,cm^3$$

因此，　$a = \sqrt[3]{70.4\times10^{-24}\,cm^3} = 4.13\times10^{-8}\,cm = 413\ pm$

通常认为由实测密度求得的 a 值更为可靠，因为它是根据 CsCl 的实测性质得到的，而离子半径则是由许多相关化合物求出的半径的平均值。单位晶胞尺寸可由 X 射线衍射实验精确测得，并由此计算出理论密度。通常实测密度值较低，主要是由于实验所要求的样品体积较大，很难保证是完美的单晶体，必然含有晶粒的边界和各种晶体缺陷所造成的空穴。

CsCl 晶体结构属于素立方格子而不是体心立方格子，因为在单位晶胞中占据立方体心的粒子与处于角上的粒子不同。有两种方法描述这一结构。一种是，氯离子位于铯离子立方格子的体心，反之亦然。另一种是，Cs^+ 离子和 Cl^- 离子各自形成一个简单立方点阵，两个简单立方点阵互相渗入交错，即一个简单立方格子的结点位于另一个简单立方格子的体心。

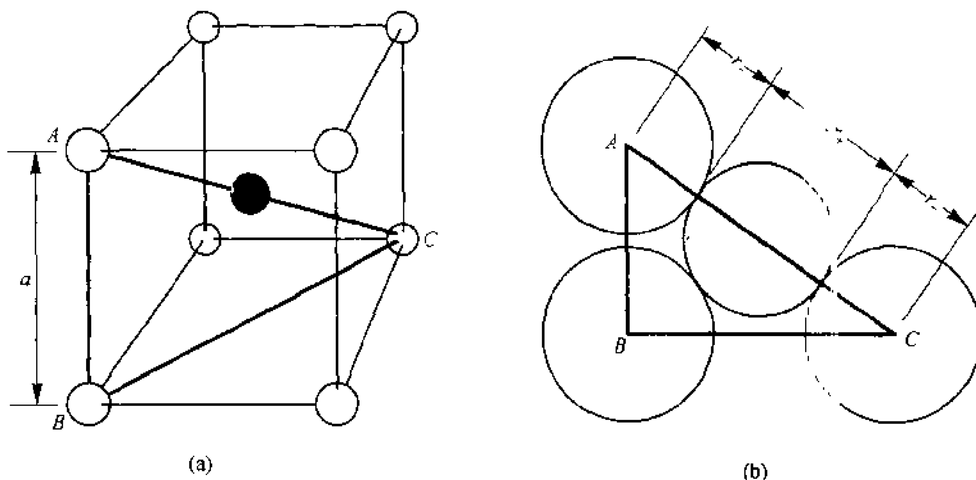


图 10－5　氯化铯的单位晶胞和负离子-正离子的接触情况

10.4　CsCl 晶体结构(图 10－5)表明，在碱金属卤化物中，只有当正离子半径足够大时才能保证它与 8 个最邻近负离子保持接触。试求保持这种接触时，正离子半径与负离子半径的比值，r_+/r_-，最小应为多少？

解 ☞　在 CsCl 晶体结构中，最邻近的正离子-负离子间距是在立方晶胞的对角线上；而最邻近的负离子-负离子间距则是在立方晶胞的棱线上。这一关系已表示在图 10－5(b)中。在图中

$$\overline{AB} = a \qquad \overline{BC} = a\sqrt{2} \qquad \overline{AC} = a\sqrt{3}$$

假设负离子-正离子是沿 AC 接触，那么$\overline{AC}=2(r_+ + r_-) = a\sqrt{3}$。在极限情况下，负离子之间沿立方晶胞边棱相互接触，$2r_- = a$。将前一等式除以后一等式，

$$\frac{r_+}{r_-}+1=\sqrt{3} \quad 或 \quad \frac{r_+}{r_-}=\sqrt{3}-1=0.732$$

如果正负离子半径比小于此临界值，则负离子相互接触(增大斥力)，而正离子与负离子被分开(减小引力)。这两种效应均不利于形成稳定的结构。

10.5　冰属于六方晶系结构。在低温下测得其晶胞常数分别为 $a=453$ pm 和 $c=741$ pm(见图 10－2)。试问在单位晶胞中含有几个 H_2O 分子？

解 ☞　图 10－2 所示的单位晶胞体积为

$$V = (菱形的面积)(高\ c)$$
$$=(a^2\sin60^\circ)c = (453\ pm)^2(0.866)(741\ pm) = 132\times10^6\ pm^3 = 132\times10^{-24}\,cm^3$$

虽然题中没有给出实验温度下冰的密度，但它与 0 ℃时的数值，0.92 g/cm³ 相差不大。

$$单位晶胞质量 = V\times密度 = (132\times10^{-24}\,cm^3)(0.92\ g/cm^3)(6.02\times10^{23}\,u/g) = 73u$$

此值接近于 4 倍 H_2O 的分子质量，由此推断单位晶胞中含有 4 个 H_2O 的分子。73 u 与实际 4 个 H_2O 分子的质量 72 u 相差 1 u，这一误差毫无疑问是由于实验温度下密度值不确定所致。

10.6　$BaTiO_3$ 晶体具有钙钛矿结构。这种结构可被描述成，由钡-氧混合组成的面心立方晶

格结构，Ba^{+}占据单位晶胞的角上；O^{2-}占据立方格子的面心；Ti^{4+}处于立方格子的体心。试问(a)如果认为钛离子是处于 Ba O 晶格的空隙中，则它占据的是何种空隙？(b)容纳钛的空隙占所有八面体空隙的几分之几？(c)解释为什么钛倾向占据这种类型的八面体空隙，而不是占据其他类型的八面体空隙？

解 ☞ (a)八面体空隙。

(b)在面心立方晶胞中，总计含有4个八面体空隙，容纳钛的空隙刚好是所有八面体空隙的1/4(见习题10.2)。

(c)容纳钛离子的八面体空隙处于晶胞的中心，是由6个最邻近的氧负离子所构成。其他的八面体中心均位于晶胞边棱的中心，虽然最邻近的微粒数也是6，但其中只有4个是氧离子，另外两个是钡离子。两个正离子 Ba^{2+} 和 Ti^{4+} 彼此靠近，从静电学角度分析是不利的。

晶体中的作用力

10.7 石英是 SiO_2 的一种晶型，它的熔点为1 610 ℃，而 CO_2 的升华点为－79 ℃。试利用晶体结构知识解释两种物质在性质上的差异？

解 ☞ 熔点的巨大差别暗示着两种物质的晶格键力类型存在差别。固体 CO_2 的晶格作用力是极为微弱的分子间引力，低温升华作用就可克服。实际上，固体 CO_2 属于分子晶体，靠 van der Waals 引力把单个的 CO_2 分子键合在一块。而 SiO_2 则是共价晶体(或称原子晶体)，具有三维网状键合结构。每个硅原子都处于与它直接相连的4个氧原子所形成的四面体中心，每个氧原子与2个硅原子键合。

10.8 冰具有六方晶系结构(图10－6只给出氧原子的格位)，每个氧原子都处于四面体的中心，通过氢键与另外四个氧原子邻接。冰在0 ℃的升华焓 $\Delta H=51.0$ kJ/mol H_2O。根据只有 van der Waals 引力而没有氢键，结构又与冰相似的固体物质的实验结果，推算出假如没有氢键作用，冰的升华焓应为 $\Delta H=15.5$ kJ/mol H_2O。试估算在冰结构中氢键的强度？

解 ☞ 显然，超出无氢键固体升华焓的那部分 ΔH 值可认为是氢键的贡献。

$$\Delta H_{(过量)}=51.0-15.5=35.5\ \text{kJ/mol H}_2\text{O}$$

每个 H_2O 与另外4个 H_2O 分子通过氢键 O—H…O 连接(由图10－6可见，只有2个晶胞内分子)。每个氢键被2个 H_2O 分子共享(在图10－6中，就是每个氢键属于2个氧原子所有)。因此，平均每个水分子形成 4/2=2 个氢键。

$$\Delta H(氢键)=\frac{35.5\ \text{kJ/mol H}_2\text{O}}{2\ \text{mol H 键/mol H}_2\text{O}}=17.8\ \text{kJ/mol 氢键}$$

由图10－6可观察到

$$8\left(\frac{1}{8}\right)+4\left(\frac{1}{4}\right)+2=4$$

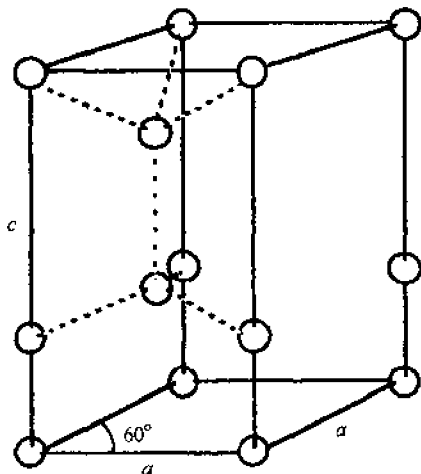


图10－6　冰的晶胞结构

即平均每个晶胞含有4个H_2O分子,这与习题10.5的结果是吻合的。

10.9 判断每组物质中哪一种熔点较高:(a)V或Ca? (b)MgO或KCl? 并阐明理由。

解 ☞ (a)金属V的熔点较高。对于钒除了4*s*电子外还有3*d*电子的贡献,在自由电子气集合体中它的电荷密度更大。此外钒的原子实更小,可以更紧密地堆积在一块。因此钒晶体内的质点作用力较大。实际熔点数据,V为1 890 ℃,而Ca则为845 ℃。原子实的相对紧密程度可由两者的密度得到证实:

V为6.11 g/cm³,Ca为1.55 g/cm³

(b)MgO的熔点较高,有两个理由:(1)在MgO晶格中正离子和负离子的尺寸均较小,所以正负离子间距较小;(2)正离子和负离子均带有两个电荷。由Coulomb定律可知,静电引力的强度与正负离子所带电荷的乘积成正比,与正负离子间距的平方成反比。所以MgO的晶格作用力更大,熔点更高。实际熔点数据,MgO为2 800 ℃,而KCl为776 ℃。

液体中的作用力

10.10 判断下列每组物质中哪一种沸点较高?并说明理由。

(a)CO_2或SO_2;(b)$(CH_3)_2CHCH(CH_3)_2$或$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$;

(c)Cl_2或Br_2;(d)C_2H_5SH或C_2H_5OH

解 ☞ (a)SO_2的沸点较高,因为SO_2分子呈弯曲构形,具有固有偶极,而CO_2则是直线构形。实际上,在1 atm(1 atm=101 325 Pa,以下同)下CO_2不可能成为液态,在此压力下固态CO_2直接升华变成气态。

(b)$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$的沸点较高,因为直链异构体与它的邻接分子有更大的接触面积。

(c)Br_2的沸点较高,因为原子序数愈大,分子的变形性就愈大,则分子间的色散力也就愈大。

(d)C_2H_5OH的沸点较高,因为在C_2H_5OH中存在较强的氢键,而C_2H_5SH中的氢键作用微不足道。

补充习题

晶体的尺寸

10.11 金属K具有体心立方晶格结构,晶胞常数为$a=520$ pm。试求:(a)最邻近的K原子之间的距离?(b)次邻近的K原子之间的距离?(c)每个K原子周围有多少最邻近的K原子?(d)每个K原子周围有多少次邻近的K原子?(e)计算金属K的密度?

解 ☞ (a)450 pm;(b)520 pm;(c)8;(d)6;(e)0.924 g/cm³

10.12 六方密堆积的晶格结构如图10-2所示,晶胞常数为$c=a\sqrt{\frac{8}{3}}=1.633\,a$。单位晶胞每个角上有一个原子,另外一个原子处在晶胞内,相当于下底左侧原子沿菱形底的锐角对角线移动1/3长度,再垂直向上移动c/2距离。已知金属Mg具有此晶体结构,密度为1.74 g/cm³。试求:(a)单位晶胞体积?(b)晶胞常数*a*为多少?(c)最邻近Mg原子之间的距离?(d)每个Mg原子的配位数?

解 ☞ (a)46.4×10^6 pm³;(b)320 pm;(c)320 pm;(d)12

10.13 如图10-7所示,NaCl型晶体具有立方晶胞结构。KBr具有NaCl型结构。试问:(a)单位晶胞中含有几个K^+和Cl^-?(b)假设离子半径有加和性,求晶胞常数*a*?(c)计算完美的KBr晶体的密度?(d)为了防止负离子-负离

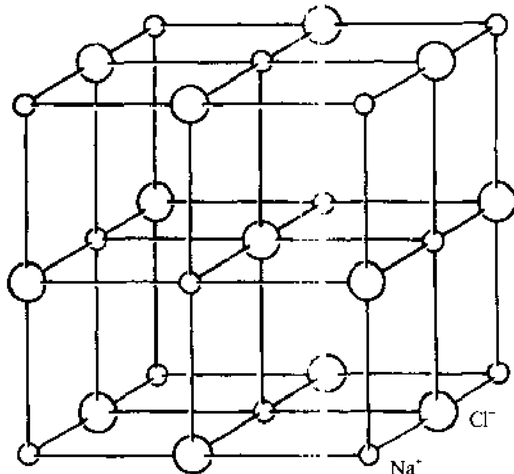


图10-7 NaCl型晶体的晶胞结构

子相互接触，r_+/r_- 比值最小应是多少?

解 ☞　(a)K^+ 和 Cl^- 均为 4 个;(b)656 pm;(c)2.80 g/cm^3;(d)0.414

10.14　MgS 和 CaS 晶体均具有 NaCl 型结构。根据表 10-1 中的离子半径数据，判断在两种晶体中正离子与负离子能否接触?

解 ☞　Ca^{2+} 与 S^{2-} 能够相互接触，而 Mg^{2+} 与 S^{2-} 不能接触。在 MgS 中，如果 Mg^{2+} 与 S^{2-} 是接触的，那么在 1/4 晶胞底面的对角线上就装不下 2 个 S^{2-} 离子。换句话说，MgS 的 r_+/r_- 值比 0.414 小[见习题 10.13(d)]。

10.15　所有铷的卤化物都具有 NaCl 型晶体结构，其晶胞常数 a=30 pm，比相应钾的卤化物的 a 值要大。试求 Rb^+ 的离子半径?

解 ☞　148 pm

10.16　金属铁具有多种晶体构型。在约 910 ℃时，由体心立方结构的 α-Fe 转变成面心立方结构的 γ-Fe。假设在铁的两种构型中最邻近铁的间距相同，求 α-Fe 与 γ-Fe 的密度比值?

解 ☞　1.09

10.17　在 ZnS 中，锌离子相当小，因此它处于硫离子所围成的四面体空隙中。如果硫离子是按面心立方密堆积排列，则形成闪锌矿结构；如果硫离子是按六方密堆积排列，则形成纤锌矿结构。如果把闪锌矿型 ZnS 的单位晶胞平均分成 8 个亚立方格子[参考图 10-1(b)]，那么在上左后、上右前、下左前和下右后 4 个亚格子中各含有一个由硫离子形成的四面体空隙，其中各容纳一个锌离子。试问：(a)Zn^{2+} 的配位数? (b)S^{2-} 的配位数? (c)Zn^{2+} 与最接近的两个 S^{2-} 的连线的夹角为多少? (d)为了防止负离子-负离子相互接触，r_+/r_- 比值最小应是多少?

解 ☞　(a)4;(b)4;(c)109°28′;(d)0.225

10.18　为什么 ZnS 不采取 NaCl 型晶体结构(参考习题 10.13)?

解 ☞　由于 ZnS 的 r_+/r_- 比值较小，为 0.402。在 NaCl 型晶体结构中如此小的 r_+/r_- 值，无法避免负离子-负离子相互接触。

10.19　假设最邻近的等径圆球之间相互接触，试计算(a)体心立方晶系和(b)简单立方晶系的空间占有率?

解 ☞　(a)0.680;(b)0.524

10.20　许多氧化物矿被检测出具有如下晶格结构，氧离子按面心立方晶格结构排列，正离子分布在氧离子形成的四面体空隙和八面体空隙中。利用表 10-1 数据，(a)计算 O^{2-} 堆积成的面心立方格子的晶胞常数 a? (b)在 MgO 和 CaO 中，如果正离子占据所有的八面体空隙，计算这两种矿物的晶胞常数。

解 ☞　(a)氧离子晶格的晶胞常数 a=396 pm;(b)如果 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 进入八面体空隙，则将把原来相互接触着的负离子-负离子撑开，a 的数值分别增加到 410 pm 和 478 pm(实际数值要稍大些)

10.21　尽管碘化锂的 r_+/r_- 值小于 0.414，但它仍具有 NaCl 型晶体结构。已知它的密度为 3.49 g/cm^3，试计算 I^- 的离子半径?

解 ☞　224 pm(而表 10-1 中的数值为 216 pm)

10.22　溴化铊具有 CsCl 型晶体结构。已知它的密度为 7 557 kg/m^3，晶胞常数为 a=397 pm，以此估算 Avogadro 常数?

解 ☞　$6.01\times10^{23}\ mol^{-1}$

晶体中的作用力

10.23　在下列每组物质中，何者具有较高的熔点，为什么? (a)Cs 和 Ba;(b)Si 和 P_4;(c)Xe 和 Kr;(d)MgF_2 和 $CaCl_2$

解 ☞　(a)Ba 具有较高的熔点，因其自由电子气集合体的电荷密度较大;(b)Si 具有较高的熔点，因 Si 是原子晶体，而 P_4 属于分子晶体;(c)Xe 具有较高的熔点，因为原子序数愈大，London 力越强;(d)MgF_2 具有较高的熔点，因为正离子和负离子都较小。

10.24　四种化合物的结构式如图 10-8 所示，如何说明(a)和(b)的熔点差别? (c)和(d)的熔点差别，以及各化合物之间的熔点差别?

解☞　在(b)和(d)中，晶格作用力为较大的 van der Waals 引力。在(a)和(c)化合物中含有极性的—OH基团，有形成氢键能力。在(c)中，氢键是由一个分子上的—OH与邻近分子上的双键氧所形成；这种分子间的引力作用使(c)的熔点比(d)高很多。在(a)中，特有的结构使它可以形成分子内氢键，即由同一个分子上的—OH和双键氧所形成。由于不存在分子间氢键，所以(a)的熔点小于(b)，熔点差别也许是晶体结构不同造成的。考虑到增加一个 CH_3 基团，(b)中的 van der Waals 引力应略大于(a)。

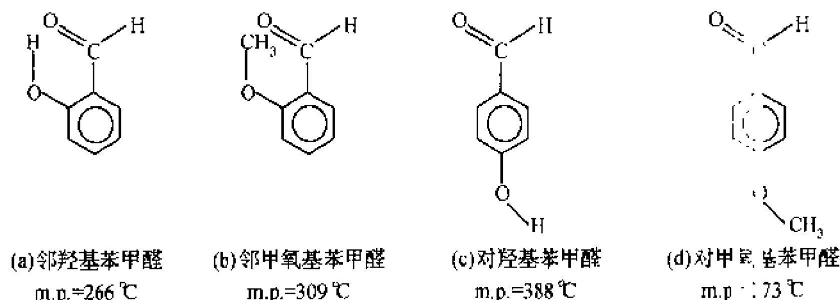


图 10-8　四种有机晶体的结构式

液体中的作用力

10.25　下列各组液体化合物何者沸点较高，为什么？(a) $CH_3CH_2CH_2OH$ 和 $HOCH_2CH_2OH$；(b) $CH_3CH_2CH_3$ 和 CH_3CH_2F；(c) Xe 和 Kr；(d) H_2O 和 H_2S；(e) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ 和 $CH_3CH_2CH_2CH_3$。

解☞　(a) $HOCH_2CH_2OH$，因为每个分子可以形成两倍于 $CH_3CH_2CH_2OH$ 的氢键；(b) CH_3CH_2F，具有很强的偶极矩；(c) Xe，具有较高的原子序数，进而有较强的 London 力；(d) H_2O，可形成较强的氢键；(e) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$，因有较长的烃链，增大分子间的接触面积。

10.26　下列各组液体物质是否可混溶，为什么？(a)丁烷(C_4H_{10})和戊烷(C_5H_{12})；(b)丁烷和水；(c)1-丁醇(C_4H_9OH)和水。

解☞　(a)可以混溶，因为相同分子与不同分子间的引力近乎相同；(b)不能混溶，因为水中有很强的氢键作用，而在不同分子间不存在特别强的引力作用，从而无法补偿因混合造成的引力作用不均；(c)可以混溶，因为两者中均存在着氢键。断开的水氢键可以由新形成的不同分子间的氢键得到补偿。

10.27　解释为什么 UF_6(分子质量为 352)比 $SbCl_5$(分子质量为 299)更易挥发？

解☞　在 $SbCl_5$ 中，由于外层原子具有较高的原子序数 Z，所以比 UF_6 具有更大的 London 力。

10.28　解释为什么水可以溶于丙酮(CH_3COCH_3)，而不能溶于己烷(C_6H_{14})？

解☞　当水被混溶时将需要大量的热用以断开氢键，而丙酮与水形成氢键释放出的热量恰好可以给予补偿；在己烷中，水与己烷不能形成氢键，因此无法补偿断开水氢键所需能量。

第 11 章 氧化与还原

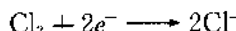
氧化还原反应

氧化是指原子或原子团由于失去电子而发生化学性质变化的现象，还原是指原子或原子团由于得到电子而发生化学性质变化的现象。这种氧化与还原的定义普遍适用于单质及其离子。由于把一个中性原子转变成为一个正离子必然会失去电子，因此把这一过程称之为氧化反应，例如：



$$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^-$$

电子（标记为 e^-）写在反应式的右边，以使反应式两边总电子数相等。同理，把一个中性原子转变成为一个负离子必然得到电子，这被称为还原反应，例如：



$$Cl_2 + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-$$

由于氧化和还原在化学反应中常常同时发生，所以，氧化反应失去的电子总数应该等于还原反应得到的电子总数。

氧化态

单从反应前后离子电荷的变化，无法正确判断一个化合物是否发生了氧化反应或还原反应。例如，二氧化锰与盐酸反应生成了氯气和 Mn^{2+}。显然，氯离子被氧化生成了氯气，因此，尽管二氧化锰这一中性物质被部分地转化成正离子，但仍然认为二氧化锰发生了还原反应。又如，亚砷酸 H_3AsO_3 与碘反应生成了砷酸根离子 $HAsO_4^{2-}$ 和碘离子 I^-，虽然中性的 H_3AsO_3 变成了负离子 $HAsO_4^{2-}$，但由于中性的碘被还原成了阴离子，所以仍然认为砷酸被氧化了。

引入氧化态概念有助于迅速判断在化合物（如 MnO_2，H_3AsO_3 和 $HAsO_4^{2-}$）中某些特定原子的氧化或还原的状态。在化合物中，原子的氧化态是指根据一些规则所确定的此原子的荷电数，氧化态又可以称为氧化数或原子价态。

氧化数与形式电荷（第 9 章）是有区别的，这一点必须明确。形式电荷描述的是组成分子或原子的真实的电荷分布，它涉及到分子结构和价电子分布等相关知识。而氧化态却是一种较为简单的电荷分配，它不要求有关单键或多重键、八隅体或非八隅体结构等方面的知识。氧化态可以从化合物的分子式本身如 MnO_2 或 H_3AsO_3 直接计算出来。以下两条基本规则可以用来确定氧化态

1. 在二元离子型化合物中，元素的氧化态等于该元素原子的离子电荷数。

例 1 $CdCl_2$ 是一个离子型化合物，它可以写成 $Cd^{2+}(Cl^-)_2$ 的形式。镉离子的电荷数为 +2，因此，它的氧化态为 +2。氯离子的电荷数为 −1，它的氧化态也为 −1。再如 Hg_2Cl_2，Hg_2^{2+} 中每一个汞离子的电荷数为 +1，所以，它的氧化态为 +1，氯离子的氧化态仍然为 −1。

2. 在共价型化合物或非离子型化合物中，成键电子不会完全地从一个元素转移到另一个元素，而是或多或少地被成键原子所共享。但为了便于元素氧化态的计算，通常把成键电子完全分配给某些特定原子。如果化合物是由同种原子形成的，那么，成键电子就被平均分配到每一个原子中。如果是异核原子形成的化合物，那么，所有的成键电子都被电负性（第 9 章）大的原子所占有。

由规则 1 和规则 2，可以引出五条推论：

(a) 在单质中元素原子的氧化态皆为零。

例 2 这条规则适用于 Hg 中的 Hg，H_2 中的 H，O_2 中的 O，S_8 中的 S 等元素氧化态的计算。比如：在 H_2 中，分子中的两个电子，被平均分配到两个氢原子中。显然，带有一个电子的

氢与中性的自由氢是一样的。因此，它的氧化态等于零。

(b)在大多数化合物中，氢的氧化态通常取+1。但在金属氢化物中，氢的氧化态却为-1。

例3　在 NH_3 中，氮原子直接与三个氢原子形成共价键。因为氮的电负性比氢大得多，所以，所有的成键电子都可以看成被氮所占有，而每一个氢都不占有电子，即比自由氢少一个电子。这样，氢就表现出-1价，也就是它的氧化态为+1。从理论上讲，NH_3 中的成键电子的确发生了偏离，但实际上，在氮和氢之间的电子偏离却十分微弱。例如，NH_3 在水中不会离子化，形成氢离子。这一事实说明人们假想的电子绝对偏离只是为了便于氧化态的计算。

与此相反，在 CaH_2 中，氢的电负性大于钙，所以，每一个氢都能占两个电子，即比自由氢多一个电子，所以，它的氧化态就表现为-1。

(c)氧在过氧化物中的氧化态为-1，在氟化物中的氧化态取正值。除此之外，氧在化合物中的氧化态通常为-2。

(d)在中性化合物中，所有元素原子的正、负氧化态的代数和应为零。

(e)在复合离子中，所有元素原子氧化态的代数和等于该离子的电荷数。

例4　根据推论(d)，可知在 H_2SiO_3 中，Si 的氧化态为+4。

$$2(-1)+4+3(-2)=0$$

根据推论(e)，可知在 PO_4^{3-} 中，P 的氧化态为 4。

$$+5+4(-2)=-3$$

毫无疑问，只有作为一个整体的磷酸根离子才真正带有电荷，而在 PO_4^{3-} 中的每一个原子仅仅在理论上分配有电荷，其电荷数就是氧化态。

下面，总结一下氧化和还原的概念。凡是氧化态升高的过程叫氧化，氧化态降低的过程叫还原。例如：MnO_2 转变成 Mn^{2+}，锰的氧化态从+4降低到+2，则认为 MnO_2 被还原了，又如，H_3AsO_3 转化成 $HAsO_4^{2-}$，砷的氧化态从-3升高到+5，则认为 H_3AsO_3 被氧化了。

氧化还原反应方程式的书写

在书写氧化还原反应方程式的时候，必须准确地写出反应中实际存在的化合物或离子的化学式，如：MnO_2、H_3AsO_3 或 $HAsO_4^{2-}$，而 Mn(+4)、As(+3)和 As(+5)实际上并不存在，所以，不能把它们写在方程式中。

通常遵循以下规则来书写物质的化学式：

1. 在化学介质中，如果离子被彼此分离而独立存在，离子化合物可以写成离子形式。例如：在 NaCl 晶体中，离子结合在一起，形成固态物质，所以，把反应中表现为固体盐形式的氯化钠标记为 NaCl。然而，在溶液中固体 NaCl 溶解了，则可以把它标记为 Na^+ 和 Cl^-。另外，如果在氯化钠溶液中钠或氯的氧化态不同时发生改变，可以只标记出氧化态改变了的离子。难溶盐，如 CuS，通常写成中性分子的形式。

2. 如果离子化程度相当大(大约占 20%以上)，部分离子化的物质可以写成离子的形式。例如，水的离子化程度低于一亿分之一，所以被写成 H_2O 的形式。强酸，如：盐酸和硝酸，可以写成离子形式。但弱酸，如：亚硝酸、醋酸和亚硫酸，通常被写成分子形式。再如：氨水是一种弱碱，所以被写成 NH_3 的形式。氢氧化钠是一种强碱，所以它在水溶液中，被写成 Na^+ 和 OH^- 的离子形式。

3. 有些配合物离子相当稳定，以致于组成这些配合物离子的一个或几个基团并不会单独存在。此时，必须写出这些配合物离子完整的化学式。比如：铁氰化物离子不能分开写成铁离子和氰根离子，而常常写成 $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 的形式。又如：铜盐在氨水中形成了蓝色的配合物离子，因此把它写成 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 的形式。

4. 在这一章中，把化合物中原子或离子团的价电荷标记出来以帮助读者判断该化合物是否应该写成离子形式。例如，$Ba^{2+}(NO_3^-)_2$ 就意味着硝酸钡的化学组成是 $Ba(NO_3)_2$，它是可

溶的并且是离子化的，如果需要的话，钡离子或硝酸根离子还可以分开来写。没有标记电荷数的，如 As_2S_5 就意味着应该把它写成整个化合物的中性分子形式。但是，请读者注意，这种标记方法并不一定适用于其他章节。一般来说，凡是有经验的化学家，即使他们不在化合物上做出明显的离子标记，比如：他们把在溶液中反应的硝酸钡写成 $Ba(NO_3)_2$ 的形式，也能分辨出这些化合物的离子结构特点。

氧化还原方程式的配平

根据氧化还原反应的基本原理，有两种较为简单的配平方法。如果所有反应的产物都是已知的，那么，既可以用离子-电子法又可以用氧化态法来配平化学反应方程式（两种方法的比较请参阅习题11.8）。在读者获得了一定的配平经验后，如果再记住以下氧化还原反应规律，则可以预测出部分或全部的主要产物。

(a) 如果卤素原子被还原，那么还原产物一定是卤素离子（价态为－1）。

(b) 如果金属被氧化，而此金属原子只有一个正价态，那么，产物的氧化态就是此正价态。

(c) 浓硝酸被还原必然生成 NO_2，而稀硝酸被还原会生成 NO、N_2、NH_4^+ 或其他物质，到底生成何种物质完全取决于还原剂的性质和硝酸的稀释程度。

(d) 高锰酸根离子 MnO_4^- 在强酸性溶液中被还原生成 Mn^{2+} 或 MnO_2。在中性或碱性介质中，高锰酸根离子的还原产物可能是 MnO(OH)、MnO_2 或 MnO_4^{2-}。

(e) 如果过氧化物被还原，那么，还原产物中一定含有氧化态为－2 的氧，例如 H_2O 或 OH^- 中的氧。如果过氧化物被氧化，则氧化产物是 O_2（也有可能形成超氧化合物）。

(f) 重铬酸根 $Cr_2O_7^{2-}$ 在酸性介质中被还原生成 Cr^{3+}。

离子-电子法配平步骤

1. 根据实验结果写出反应物和产物的化学式，尤其不能遗漏那些包含着发生氧化态变化的元素的反应物和产物。

2. 写出包含氧化剂的半反应式，氧化剂应包含氧化态降低的元素。根据实际情况，这个元素可以写成原子或离子的形式，也可以写成分子或离子团的形式。

3. 写出包含还原剂的半反应式，还原剂应包含着氧化态升高的元素。

4. 调整计量系数，使半反应式两边各元素的原子数相等。在中性或酸性介质中，可以添加 H_2O 和 H^+ 来配平氧和氢原子数。可以首先配平氧原子数，如果方程式中一边的氧原子数比另一边多一个，那么可以考虑在另一边增加一个 H_2O，然后用 H^+ 来配平氢原子数。注意，除非 O_2 和 H_2 确实参与了反应，否则 O_2 和 H_2 不能用来配平氧和氢原子数。如果是碱性介质，则可用 OH^- 来配平氧原子数。如果方程式左边的氧原子数比右边多一个，可以在方程式左边增加一个 H_2O，而在右边增加两个 OH^-。反之亦然。如果经过上述步骤之后，氢原子仍未被配平，那么算出氢原子多的一边氢原子多出的数目，然后，在这一边中添加同样数目的 OH^-，并在另一边增加相同数量的 H_2O。如果一边的氢和氧原子数都比另一边多，那么，每超出一对 H 和 O，就在另一边增加一个 OH^-。

5. 如果某个发生氧化态变化的元素是以某一价态与其他元素结合在一起形成配合物离子，那么可以用与此元素同一氧化态的同种元素来配平这个离子团。

6. 在半反应式的左边或右边添加电子来配平半反应式的电荷数。如果严格遵循上述步骤来配平的话，则会发现在包含氧化剂的半反应式中，电子添在左边，而在包含还原剂的半反应式中，电子添在右边。

7. 以适当系数乘以两个半反应方程式，使还原剂失去的电子总数等于氧化剂得到的电子总数。

8. 把乘以系数之后的两个半反应式相加，消去总反应式两边的电子和所有重复的化学式。

9. 如果只是为了理解化学反应的机理，那么第 8 步可以看成配平的最后一步。但有时，为了确定反应物或产物的数量，也需要把离子反应式转变成分子反应式。为了达到这一目的，在方程式的两边分别增加相同数量的反应前后氧化态保持恒定的离子。在中性介质中，这些离子必须不与反应物和产物发生化学反应。将那些能配成反应物或产物的成对的离子，结合在一起写成中性分子形式。

10. 检查最后的总反应方程式，计算各个元素在反应式两边的原子数量是否相等。如果省略了第 9 步的话，还要计算一下方程式两边的电荷数是否相等。

氧化态法配平步骤

1. 根据实验结果写出未配平的反应方程式，其中主要的反应物和产物中必须包含氧化态发生变化的元素。

2. 找出氧化剂中元素原子氧化态的降低值。此元素原子氧化态的变化值乘以相应的原子数应等于氧化剂得到的电子数。

3. 同样，找出还原剂中元素原子氧化态的升高值。此元素原子氧化态的变化值乘以相应的原子数应等于还原剂失去的电子数。

4. 根据还原剂失去的电子数与氧化剂得到的电子数相等这一原则，求出得失电子数的最小公倍数，并在氧化剂和还原剂及其生成物的化学式前面各自乘以相应的系数。

5. 配平反应前后氧化数未发生变化的元素的原子数。

6. 核对总反应式两边各元素的原子总数是否相等。

习 题 解 答

分子式和氧化态

11.1 已知氢的氧化态是＋1，氧的氧化态是－2，氟的氧化态是－1，计算下列物质中其他元素的氧化态？(a)PH_3，(b)H_2S，(c)CrF_3，(d)H_2SO_4，(e)H_2SO_3，(f)Al_2O_3。

解 ☞　(a)H_3 表示氧化态总数是＋3(3 个 H 中每一个的氧化态均是＋1)。所以，P 的氧化态一定是－3，判断的依据是化合物中所有元素原子的氧化态的代数和应等于零。

(b)H_2 的氧化态等于＋2，所以，S 的氧化态等于－2。

(c)F_3 的氧化态等于－3，所以，Cr 的氧化态等于＋3。

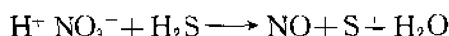
(d)H_2 的氧化态等于＋2，O_4 的氧化态等于－8，两者之和等于－6，所以，S 的氧化态等于＋6。由于 $H_2(2H^+)$带二价正电荷，所以 SO_4^{2-} 的价电荷为－2。

(e)H_2 的氧化态等于＋2，O_3 的氧化态等于－6，两者之和等于－4，所以，S 的氧化态等于＋4。由于 $H_2(2H^+)$带二价正电荷，所以亚硫酸根 SO_3^{2-} 带二价负电荷。

(f)O_3 的氧化态等于－6，所以 Al_2 的氧化态等于＋6，每一个 Al 的氧化态是 $\frac{1}{2}(+6)=+3$。

配平氧化还原方程式

11.2 试配平下列氧化还原方程式：



$$H^+ + NO_3^- + H_2S \longrightarrow NO + S + H_2O$$

解 ☞　· 离子-电子法(为了让读者更好地掌握配平的方法，根据前面讲过的配平原则相应地列出配平的步骤)

1. 已知未配平的原始反应式(水对于原始反应式的配平影响不大，因此，水分子可以先不写在原始反应式中)。由于 N 元素的氧化态降低了，所以包含 N 的 NO_3^- 被看成氧化剂；S 元素的氧化态升高了，所以包含 S 的 H_2S 应该作为还原剂(也可把 S^{2-} 作为还原剂，但是，在酸性介质中，H_2S 的电离程度十分微弱，所以，最好还是以 H_2S 作为还原剂)。

2. 还原半反应式(含有氧化剂)：　$NO_3^- \longrightarrow NO$

3. 氧化半反应式(含有还原剂)：　$H_2S \longrightarrow S$

4. (a)在还原半反应式中，为了配平氧原子数，在反应式右边添加2个H_2O，因此，必须再在反应式左边增加4个H^+以配平原子数：



$$4H^+ + NO_3^- \longrightarrow NO + 2H_2O \quad (a)$$

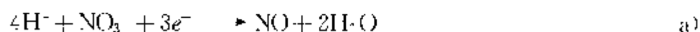
(b)在氧化半反应式的右边增加$2H^+$以配平H原子数：



$$H_2S \longrightarrow S + 2H^+ \quad (b)$$

5. 配平原则中的第5步不适用于此例，所以略过。

6. (a)在方程式4(a)中，左边的净电荷数等于$+4-1=+3$，右边的净电荷数等于零，所以在左边添加3个电子：



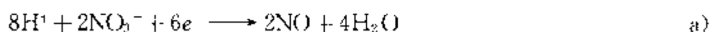
$$4H^+ + NO_3^- + 3e^- \longrightarrow NO + 2H_2O \quad (a)$$

(b)在方程式4(b)中，左边净电荷数等于零，右边净电荷数等于$+2$，因此在反应式右边增加2个电子：



$$H_2S \longrightarrow S + 2H^+ + 2e^- \quad (b)$$

7. 式6(a)乘以系数2，式6(b)乘以系数3：

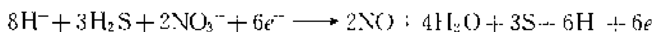


$$8H^+ + 2NO_3^- + 6e \longrightarrow 2NO + 4H_2O \quad (a)$$



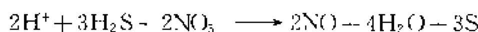
$$3H_2S \longrightarrow 3S + 6H^+ + 6e \quad (b)$$

8. 把式7(a)和式7(b)相加，得到：



$$8H^+ + 3H_2S + 2NO_3^- + 6e^- \longrightarrow 2NO + 4H_2O + 3S + 6H^+ + 6e$$

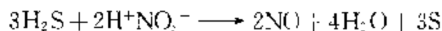
因为$6H^+$和$6e$在方程式两边重复，所以它们应该被消去：



$$2H^+ + 3H_2S + 2NO_3^- \longrightarrow 2NO + 4H_2O + 3S$$

从方程式中可以看出，所有的离子和化合物的形式都是合乎实际的。

9. 如果想计算HNO_3的用量，那么可以把H^+和NO_3^-写成$H^+NO_3^-$的形式：



$$3H_2S + 2H^+NO_3^- \longrightarrow 2NO + 4H_2O + 3S$$

10. 经核对可知，方程式每边的H原子数是8，N原子数是2，O原子数是6，S原子数是3。

• 氧化态法

1. 已知未配平的反应方程式。

2. 标记出N的氧化态的改变，从$NO_3^-(+5)$变到$NO(+2)$。

3. S的氧化态从$H_2S(-2)$变化到$S(0)$。

4. 用电子平衡式(不是反应方程式)表示氧化态的变化及其电子得失：



$$N(+5) + 3e^- \longrightarrow N(+2) \quad (1)$$

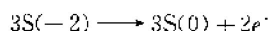


$$S(-2) \longrightarrow S(0) + 2e \quad (2)$$

为了使得失电子数相等，把(1)式乘以2，(2)式乘以3，则

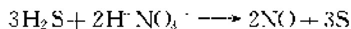


$$2N(+5) + 6e^- \longrightarrow 2N(+2)$$



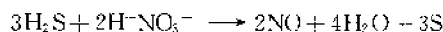
$$3S(-2) \longrightarrow 3S(0) + 6e^-$$

因此，$H^+NO_3^-$和NO的系数为2，H_2S和S的系数为3，把系数添加到未配平的反应式中，可得



$$3H_2S + 2H^+NO_3^- \longrightarrow 2NO + 3S$$

5. 可以看出左边有8个H原子(两个来自于$H^+NO_3^-$，6个来自于H_2S)，所以必须在反应式右边增加4个H_2O，配平后的方程式变为：



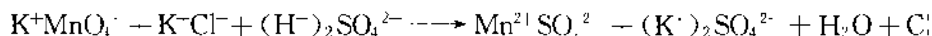
$$3H_2S + 2H^+NO_3^- \longrightarrow 2NO + 4H_2O + 3S$$

显然，氧原子已经自动被配平了，因此不需要再调整氧的数量。

6. 经核对可知，方程式每边分别有8个H原子，2个N原子，6个O原子和3个S原子。

实际上，原题给出的方程式中的$H^+NO_3^-$也可以写成NO_3^-的形式。在下面的题目中，如果用氧化态法来配平反应方程式，那么把反应物和生成物写成中性化合物的形式；如果用离子-电子法配平反应方程式，则把反应物和生成物写成离子形式。

11.3　配平下列氧化还原方程式：



$$K^+MnO_4^- + K^+Cl^- + (H^+)_2SO_4^{2-} \longrightarrow Mn^{2+}SO_4^{2-} + (K^+)_2SO_4^{2-} + H_2O + Cl_2$$

解 ☞　• 离子-电子法

两个半反应式分别是：



$$MnO_4^- \longrightarrow Mn^{2+} \quad (a)$$



$$Cl^- \longrightarrow Cl_2 \qquad (b)$$

半反应式(a)需要在右边添加 4 个 H_2O 来配平氧原子数，在左边添加 8 个 H^+ 来配平 H 原子数。半反应式(b)的配平同理可得：

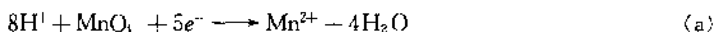


$$8H^+ + MnO_4^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \qquad (a)$$



$$2Cl^- \longrightarrow Cl_2 \qquad (b)$$

半反应式(a)左边净电荷数为+8−1=+7，右边净电荷数为+2，因此，必须在左边添加 5 个电子。半反应式(b)中，左边的净电荷数是−2，右边的净电荷数为零，因此，必须在右边增加 2 个电子。

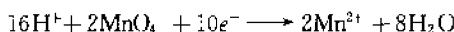


$$8H^+ + MnO_4^- + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \qquad (a)$$

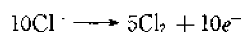


$$2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e^- \qquad (b)$$

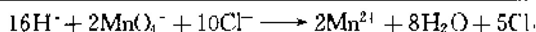
半反应式(a)和(b)分别乘以系数 2 和 5。



$$16H^+ + 2MnO_4^- + 10e^- \longrightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O$$



$$10Cl^- \longrightarrow 5Cl_2 + 10e^-$$



$$16H^+ + 2MnO_4^- + 10Cl^- \longrightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O + 5Cl_2$$

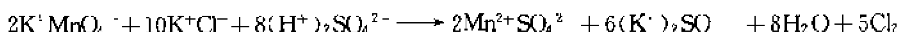
最后，核对一下两边的电荷数，显然左边的净电荷数是(+16−2−10)=+4，右边的净电荷数也是(+2×2)=+4。

为了把 MnO_4^- 写成 $KMnO_4$ 的形式，在方程式左边引入 2 个 K^+，K^+ 不参与化学反应，所以，在方程式右边必须添加相同数目的 K^+。由于 Cl^- 必须写成 KCl 的形式，而且左边已有 10 个 Cl^-，所以，在反应式左右两边分别添加 10 个 K^+。为了把 H^+ 写成 $(H^+)_2SO_4^{2-}$ 的形式，而且左边已有 16 个 H^+，所以左右两边应该各引入 8 个 SO_4^{2-}，则可得：



$$16H^+ + 8SO_4^{2-} + 2K^+ + 10K^+ + 10Cl^- + 2MnO_4^- \longrightarrow 12K^+ + 8SO_4^{2-} + 2Mn^{2+} + 8H_2O + 5Cl_2$$

反应式左边成对的离子可以结合起来表示成：KCl、H_2SO_4 和 $KMnO_4$ 的形式。反应式右边成对的离子也可以结合起来，在反应完成之后，蒸发掉水分，就可以形成结晶 $MnSO_4$ 和 K_2SO_4。



$$2K^+MnO_4^- + 10K^+Cl^- + 8(H^+)_2SO_4^{2-} \longrightarrow 2Mn^{2+}SO_4^{2-} + 6(K^+)_2SO_4^{2-} + 8H_2O + 5Cl_2$$

· 氧化态法

Mn 的氧化态从 MnO_4^-(+7)变化到 Mn^{2+}(+2)，Cl 的氧化态从 Cl^-(−1)变化到 Cl_2(0)。它们的电子平衡式如下：

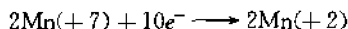


$$Mn(+7) + 5e^- \longrightarrow Mn(+2) \qquad (1)$$

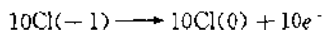


$$2Cl(-1) \longrightarrow 2Cl(0) + 2e^- \qquad (2)$$

因为氯原子是成对地出现在产物 Cl_2 中，所以式(2)中的氯写成 2Cl 的形式。按照前述方法，式(1)和式(2)分别乘以系数 2 和 5，可得



$$2Mn(+7) + 10e^- \longrightarrow 2Mn(+2)$$



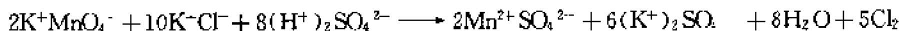
$$10Cl(-1) \longrightarrow 10Cl(0) + 10e^-$$

所以 $K^+MnO_4^-$ 和 $Mn^{2+}SO_4^{2-}$ 的系数是 2，K^+Cl^- 的系数等于 10，Cl_2 的系数是 5，($\frac{1}{2}$×10)



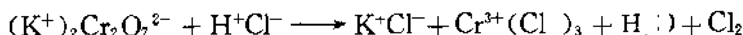
$$2K^+MnO_4^- + 10K^+Cl^- \longrightarrow 2Mn^{2+}SO_4^{2-} + 5Cl_2 \quad (未完全配平)$$

还必须考虑在反应式中添加 H_2O、$(H^+)_2SO_4^{2-}$ 和 $(K^+)_2SO_4^{2-}$ 这三种物质。由 2 个 $K^+MnO_4^-$ 可以提供的 8 个 O 原子可形成 8 个 H_2O，所以在反应式右边添加 8 个 H_2O，而 8 个 H_2O 又使得左边增加 16 个 H^+，使 H 原子数两边相等。左边的 16 个 H^+ 可以与 8 个 SO_4^{2-} 结合形成 8 个 $(H^+)_2SO_4^{2-}$。为了配平左边增加的 8 个 SO_4^{2-}，又必须在右边增加 6 个 SO_4^{2-}，这 6 个 SO_4^{2-} 可以与 12 个 K 原子($10K^+Cl^- + 2K^+MnO_4^-$)形成 6 个 $(K^+)_2SO_4^{2-}$。注意：氧化剂中所有的氧原子都转化成了 H_2O 中的氧原子，而硫酸根离子在整个反应中保持不变。



$$2K^+MnO_4^- + 10K^+Cl^- + 8(H^+)_2SO_4^{2-} \longrightarrow 2Mn^{2+}SO_4^{2-} + 6(K^+)_2SO_4^{2-} + 8H_2O + 5Cl_2$$

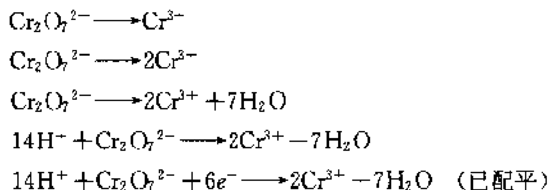
11.4 配平氧化还原方程式：



$$(K^+)_2Cr_2O_7^{2-} + H^+Cl^- \longrightarrow K^+Cl^- + Cr^{3+}(Cl^-)_3 + H_2O + Cl_2$$

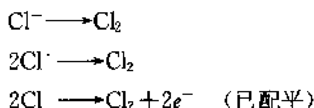
解 · 离子-电子法

配平含有氧化剂的还原半反应：



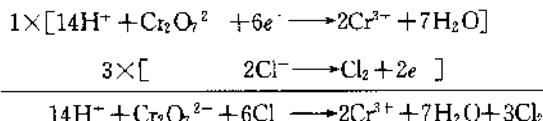
$$Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow Cr^{3+}$$
$$Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 2Cr^{3+}$$
$$Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$
$$14H^+ + Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$
$$14H^+ + Cr_2O_7^{2-} + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O \quad (已配平)$$

配平含有还原剂的氧化半反应：



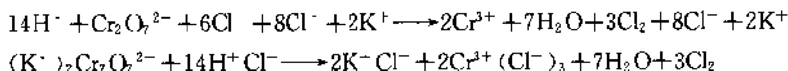
$$Cl^- \longrightarrow Cl_2$$
$$2Cl^- \longrightarrow Cl_2$$
$$2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e^- \quad (已配平)$$

总反应式为：



$$1\times[14H^+ + Cr_2O_7^{2-} + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O]$$
$$3\times[\qquad 2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e^-\ ]$$
$$\overline{14H^+ + Cr_2O_7^{2-} + 6Cl^- \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O + 3Cl_2}$$

显然，14 个 H^+ 可以与 14 个 Cl^- 结合生成 14 个 H^+Cl^-，而在 14 个 Cl^- 中有 6 个 Cl^- 被氧化。因此，可以在反应式两边分别添加 8 个 Cl^- 来表示这 8 个 Cl^- 未被氧化。类似地，可以在方程式两边分别增加 2 个 K^+ 以表示 $Cr_2O_7^{2-}$ 来自于 $(K^+)_2Cr_2O_7^{2-}$。

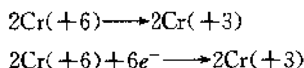


$$14H^+ + Cr_2O_7^{2-} + 6Cl^- + 8Cl^- + 2K^+ \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O + 3Cl_2 + 8Cl^- + 2K^+$$
$$(K^+)_2Cr_2O_7^{2-} + 14H^+Cl^- \longrightarrow 2K^+Cl^- + 2Cr^{3+}(Cl^-)_3 + 7H_2O + 3Cl_2$$

· 氧化态法

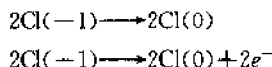
由于在 $(K^+)_2Cr_2O_7^{2-}$ 和 Cl_2 中原子 Cr 和 Cl 均是成对出现的，所以，电子平衡式中的 Cr 写成 2Cr 的形式，Cl 写成 2Cl 的形式：

得电子式：



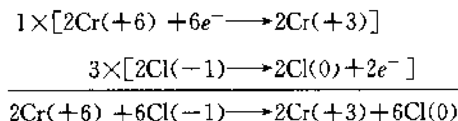
$$2Cr(+6) \longrightarrow 2Cr(+3)$$
$$2Cr(+6) + 6e^- \longrightarrow 2Cr(+3)$$

失电子式：



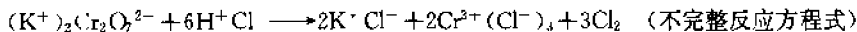
$$2Cl(-1) \longrightarrow 2Cl(0)$$
$$2Cl(-1) \longrightarrow 2Cl(0) + 2e^-$$

乘以相应的系数后相加：



$$1\times[2Cr(+6) + 6e^- \longrightarrow 2Cr(+3)]$$
$$3\times[2Cl(-1) \longrightarrow 2Cl(0) + 2e^-\ ]$$
$$\overline{2Cr(+6) + 6Cl(-1) \longrightarrow 2Cr(+3) + 6Cl(0)}$$

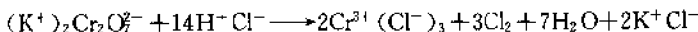
则得



$$(K^+)_2Cr_2O_7^{2-} + 6H^+Cl^- \longrightarrow 2K^+Cl^- + 2Cr^{3+}(Cl^-)_3 + 3Cl_2 \quad (不完整反应方程式)$$

显然，方程式仍未被配平，还需要添加 K^+Cl^-、H_2O 和 H^+Cl^- 三种物质。此时添加的 H^+Cl^- 仅作一种酸，而不是还原剂。

经过核对，发现 $(K^+)_2Cr_2O_7^{2-}$ 可以提供 7 个 O 原子，可在反应式右边添加 7 个 H_2O。右边增加的 7 个 H_2O 需在左边添加 14 个 H 原子，这 14 个 H 原子可以由 14 H^+Cl^- 提供。因为在 14 个 Cl^- 中有 6 个 Cl^- 被氧化生成 3 个 Cl_2，所以还剩下的 8 个 Cl^- 在反应式右边与 K^+ 和 Cr^{3+} 结合生成 K^+Cl^- 和 $Cr^{3+}(Cl^-)_3$。同时，反应式右边添加的 K^+ 的数量必须与左边 1 个 $(K^+)_2Cr_2O_7^{2-}$ 所提供的 K^+ 的数量相等。因此，综合上述过程，最终 H^+Cl^-、H_2O 和 K^+Cl^- 的系数分别定为 14、7 和 2。



$$(K^+)_2Cr_2O_7^{2-} + 14H^+Cl^- \longrightarrow 2Cr^{3+}(Cl^-)_3 + 3Cl_2 + 7H_2O + 2K^+Cl^-$$

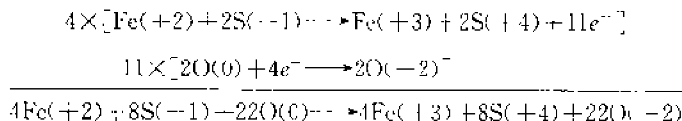
注意：此题中氧化剂中的氧全部转化成 H_2O 中的氧。

11.5　用氧化态法配平氧化还原方程：



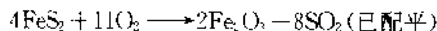
$$FeS_2 + O_2 \longrightarrow Fe_2O_3 + SO_2$$

解 ☞　此题有两个明显的特点，其一是，FeS_2 中 Fe 和 S 的氧化态都发生变化，其二是，O_2 的还原产物分别与 Fe 和 S 结合形成 Fe_2O_3 和 SO_2。因为 Fe 和 S 按 1∶2 的比例被氧化，所以在写电子平衡式的时候，Fe 和 S 原子之比为 1∶2。电子平衡式及其加和式如下：



$$4\times[Fe(+2)+2S(-1)\longrightarrow Fe(+3)+2S(+4)+11e^-]$$
$$11\times[2O(0)+4e^-\longrightarrow 2O(-2)]$$
$$4Fe(+2)+8S(-1)+22O(0)\longrightarrow 4Fe(+3)+8S(+4)+22O(-2)$$

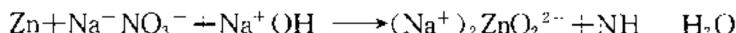
则得：



$$4FeS_2+11O_2\longrightarrow 2Fe_2O_3+8SO_2\text{（已配平）}$$

类似于这种题目，读者可能会产生疑问："如果选错了元素原子的氧化数，结果会怎样？"答案是只要按照规定的步骤完成配平，那么其结果是完全一样的。在这个例子中，如果选择 Fe 的氧化态为 +4，S 的氧化态为 −2，那么总的氧化态的升高仍然是 11。由于离子-电子法不用氧化态来判断物质的得失电子数，因此可以避免发生上述问题。

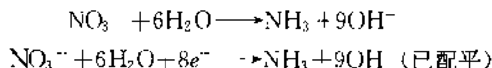
11.6 用离子-电子法配平下列氧化还原反应：



$$Zn+Na^+NO_3^-+Na^+OH^-\longrightarrow (Na^+)_2ZnO_2^{2-}+NH_3+H_2O$$

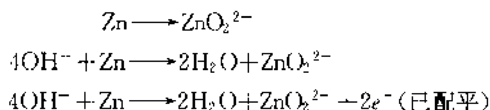
解 先写出还原半反应式：$NO_3^-\longrightarrow NH_3$

在碱性介质中，如果一边比另一边多出一个 O 原子，那么可以在反应式中氧原子数多的一边添加 1 个 H_2O，而在另一边增加 2 个 OH^- 来配平 O 原子数。在此题中，必须在左边增加 3 个 H_2O，在右边添加 6 个 OH^- 来配平 NO_3^- 中超出的 3 个氧原子。同样还必须在右边加上 3 个 OH^-，在左边添加 3 个 H_2O 来配平右边 NH_3 中多出的 3 个 H 原子。所以，总共 9 个 OH^- 需要添加在右边，6 个 H_2O 添加到左边，因此



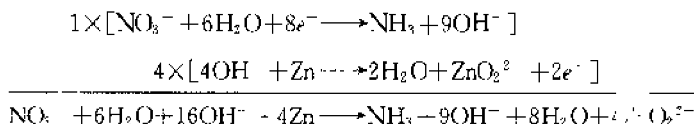
$$NO_3^-+6H_2O\longrightarrow NH_3+9OH^-$$
$$NO_3^-+6H_2O+8e^-\longrightarrow NH_3+9OH^-\text{（已配平）}$$

氧化半反应式的配平：



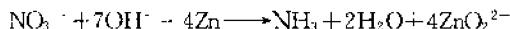
$$Zn\longrightarrow ZnO_2^{2-}$$
$$4OH^-+Zn\longrightarrow 2H_2O+ZnO_2^{2-}$$
$$4OH^-+Zn\longrightarrow 2H_2O+ZnO_2^{2-}+2e^-\text{（已配平）}$$

总反应式：



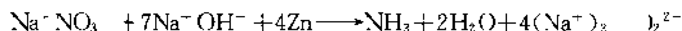
$$1\times[NO_3^-+6H_2O+8e^-\longrightarrow NH_3+9OH^-]$$
$$4\times[4OH^-+Zn\longrightarrow 2H_2O+ZnO_2^{2-}+2e^-]$$
$$NO_3^-+6H_2O+16OH^-+4Zn\longrightarrow NH_3+9OH^-+8H_2O+4ZnO_2^{2-}$$

消去重复部分：



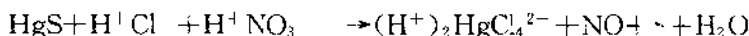
$$NO_3^-+7OH^-+4Zn\longrightarrow NH_3+2H_2O+4ZnO_2^{2-}$$

添加 Na^+ 并整理可得：



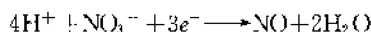
$$Na^+NO_3^-+7Na^+OH^-+4Zn\longrightarrow NH_3+2H_2O+4(Na^+)_2ZnO_2^{2-}$$

11.7 用离子-电子法配平氧化还原方程式：



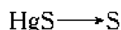
$$HgS+H^+Cl^-+H^+NO_3^-\longrightarrow (H^+)_2HgCl_4^{2-}+NO+S+H_2O$$

解 在习题 11.2 中，还原半反应式已经被配平了：



$$4H^++NO_3^-+3e^-\longrightarrow NO+2H_2O$$

则氧化半反应式为



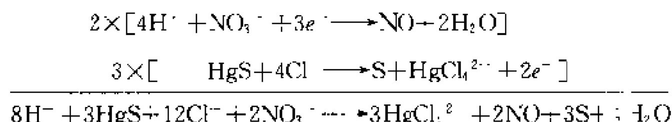
$$HgS\longrightarrow S$$

在这个半反应中 HgS 作为还原剂，而 S 是氧化产物，S 的氧化态发生了变化。造成反应式两边原子数不平衡的既不是 H 原子也不是 O 原子，而是 Hg 原子。根据原题给出的反应方程式，Hg 原子在产物中的存在形式是 $HgCl_4^{2-}$。如果 $HgCl_4^{2-}$ 被加在反应式右边以配平 Hg 原子，那么氯原子必须加到左边来配平氯原子数。总之，经常需要在反应式中添加一些配合物离子，只要添加的这些离子在反应中的氧化态不发生变化，那么这种添加是完全允许的（详见第 133 页规则 5）。



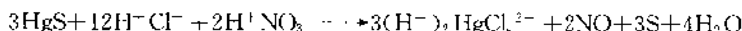
$$HgS+4Cl^-\longrightarrow S+HgCl_4^{2-}+2e^-\text{（已配平）}$$

总反应方程式：



$$2\times[4H^++NO_3^-+3e^-\longrightarrow NO+2H_2O]$$
$$3\times[HgS+4Cl^-\longrightarrow S+HgCl_4^{2-}+2e^-]$$
$$8H^++3HgS+12Cl^-+2NO_3^-\longrightarrow 3HgCl_4^{2-}+2NO+3S+4H_2O$$

添加 H 离子并整理可得：



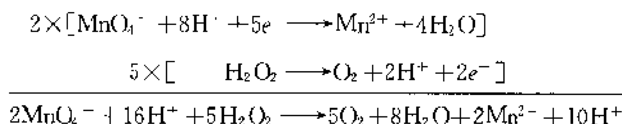
$$3HgS+12H^+Cl^-+2H^+NO_3^- \longrightarrow 3(H^+)_2HgCl_4^{2-}+2NO+3S+4H_2O$$

11.8 完成并配平如下反应式（反应在酸性介质中进行）：



$$H_2O_2+MnO_4^- + \cdots \longrightarrow$$

解 ☞ 首先从以往的配平经验中推测反应的产物。MnO_4^- 中的锰为 +7 价，是锰的最高价态，所以，如果反应发生的话，MnO_4^- 必然被还原。又因为在酸性介质中反应，所以还原产物一定是 Mn^{2+}。H_2O_2 在反应中可以被当成还原剂，它的氧化产物是 O_2。先确定氧化产物和还原产物是解此类题的关键步骤，得结果如下：



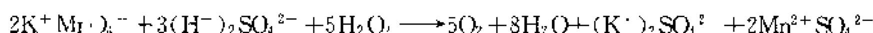
$$2\times[MnO_4^- +8H^+ +5e \longrightarrow Mn^{2+}+4H_2O]$$
$$5\times[\quad H_2O_2 \longrightarrow O_2+2H^+ +2e^-]$$
$$\overline{2MnO_4^- +16H^+ +5H_2O_2 \longrightarrow 5O_2+8H_2O+2Mn^{2+}+10H^+}$$

消去重复部分：



$$2MnO_4^- +6H^+ +5H_2O_2 \longrightarrow 5O_2+8H_2O+2Mn^{2+}$$

毫无疑问，这个反应方程式与原题所给定的方程式是相符的。如果想写出含有中性化合物的反应方程式，可以添加一些阳离子或酸根离子。比如把 K^+ 和 SO_4^{2-} 添加到反应式中，可以得到：



$$2K^+MnO_4^- +3(H^+)_2SO_4^{2-} +5H_2O_2 \longrightarrow 5O_2+8H_2O+(K^+)_2SO_4^{2-} +2Mn^{2+}SO_4^{2-}$$

两种配平方法的比较

事实上两种配平方法都能得到正确的结果，但离子-电子法有两个明显的优点：

1. 用离子-电子法能很容易地区分发生反应的物质和未发生反应的物质。例如，在习题 11.8 中，任何一种高锰酸盐和强酸都可以用在反应式中，而不一定非是 $K^+MnO_4^-$ 和 $(H^+)_2SO_4^{2-}$。之所以写成中性物质的分子式形式是为了便于计算反应物和产物的质量。在化学反应中，不可能称出高锰酸根离子的质量。所以有必要选择一特定的高锰酸盐，如 $K^+MnO_4^-$，并且称出 $K^+MnO_4^-$ 的质量，通过 $K^+MnO_4^-$ 的质量从而得到 MnO_4^- 的质量。

2. 离子-电子法给出的半反应式实际上可以看成是相对独立存在的反应。在许多氧化还原反应进行的过程中，电子发生了转移，从而产生了电势差。因此，人们利用这一点，把氧化剂和还原剂分别放在互相隔离的容器中，用导线把它们连接起来。通过实验发现，在每一个容器中发生的化学反应与根据离子-电子法写出的半反应方程式是完全一样的（详见第 19 章）。

总之，由于在稀水溶液中自由电子或多或少以相对独立的状态存在，所以最好用离子-电子法。而氧化态法则更适用于其他液体介质、固相或气相中发生的氧化还原反应。

氧化还原反应中的化学计算

11.9 在习题 11.3 中，试计算每消耗 100g $KMnO_4$ 会生成多少克 Cl_2？

解 ☞ 解答此题与一般化学方程式中的化学计算没有区别。由化学反应方程式可知，2 mol 的 $KMnO_4$ 可以产生 5 mol 的 Cl_2。同样也可以从离子方程式角度解此题，由于 2 mol MnO_4^- 会产生 5 mol Cl_2。

因此无论哪种方法，都可以解得：

$$x\text{g } Cl_2 = (100\text{g } KMnO_4)\left(\frac{1\text{ mol } KMnO_4}{158\text{ g } KMnO_4}\right)\left(\frac{5\text{ mol } Cl_2}{2\text{ mol } KMnO_4}\right)\left(\frac{70.9\text{ g } Cl_2}{1\text{ mol } Cl_2}\right) = 112\text{ g } Cl_2$$

补 充 习 题

11.10 试确定下面化合物中斜体元素的氧化态？

(a)$K_4\textit{P}_2O_7$，(b)$Na\textit{Au}Cl_4$，(c)$Rb_4Na[H\textit{V}_{10}O_{28}]$，(d)$\textit{I}Cl$，(e)$Ba_2\textit{Xe}O_6$，(f)$\textit{O}F_2$，(g)$Ca(\textit{Cl}O_2)_2$

解 ☞ (a)+5；(b)+3；(c)+5；(d)+1；(e)+8；(f)+2；(g)+3

配平下列反应方程式

11.11　$Na^+Br^- + Cl_2 \longrightarrow Na^+Cl^- + Br_2$

11.12　$Sn + O_2 + H^+Cl^- \longrightarrow Sn^{2+}(Cl^-)_2 + H_2O$

11.13　$CuS + H^+NO_3^-$(稀)$\longrightarrow Cu^{2+}(NO_3^-)_2 + H_2O + S + NO$

11.14　$Fe^{2+}(Cl^-)_2 + H_2O_2 + H^+Cl^- \longrightarrow Fe^{3+}(Cl^-)_3 + H_2O$

11.15　$As_2S_5 + H^+NO_3^-$(浓)$\longrightarrow H_3AsO_4 + H^+HSO_4^- + H_2O + NO_2$

11.16　$Cu + H^+NO_3^-$(浓)$\longrightarrow Cu^{2+}(NO_3^-)_2 + H_2O + NO_2$

11.17　$Cu + H^+NO_3^-$(稀)$\longrightarrow Cu^{2+}(NO_3^-)_2 + H_2O + NO$

11.18　$Zn + H^+NO_3^-$(稀)$\longrightarrow Zn^{2+}(NO_3^-)_2 + H_2O + NH_4^+NO_3^-$

11.19　$(Na^+)_2C_2O_4^{2-} + K^+MnO_4^- + (H^+)_2SO_4^{2-} \longrightarrow (K^+)_2SO_4^{2-} + (Na^+)_2SO_4^{2-} + H_2O + Mn^{2+}SO_4^{2-} + CO_2$

11.20　$K^+ClO_3^- + H^+Cl^- \longrightarrow K^+Cl^- + Cl_2$

11.21　$O_2 + H^+I^- \longrightarrow H_2O + H^+(I_3)^-$

11.22　$MnO + PbO_2 + H^+NO_3^- \longrightarrow H^+MnO_4^- + Pb^{2+}(NO_3^-)_2 + H_2O$

11.23　$Cr^{3+}(I^-)_3 + K^+OH^- + Cl_2 \longrightarrow (K^+)_2CrO_4^{2-} + K^+IO_4^- + K^+Cl^- + H_2O$

（注意在此反应中铬和碘离子均被氧化。）

11.24　$(Na^+)_2HAsO_3^{2-} + K^+BrO_3^- + H^+Cl^- \longrightarrow Na^+Cl^- + K^+Br^- + H_3AsO_4$

11.25　$(Na^+)_2TeO_2^{2-} + Na^+I^- + H^+Cl^- \longrightarrow Na^+Cl^- + Te + H_2O + I_2$

11.26　$U^{4+}(SO_4^{2-})_2 + K^+MnO_4^- + H_2O \longrightarrow (H^+)_2SO_4^{2-} + (K^+)_2SO_4^{2-} + Mn^{2+}SO_4^{2-} + UO_2^{2+}SO_4^{2-}$

11.27　$I_2 + (Na^+)_2S_2O_3^{2-} \longrightarrow (Na^+)_2S_4O_6^{2-} + Na^+I^-$

11.28　$Ca^{2+}(OCl^-)_2 + K^+I^- + H^+Cl^- \longrightarrow I_2 + Ca^{2+}(Cl^-)_2 + H_2O + K^+Cl^-$

11.29　$Bi_2O_3 + Na^+OH^- + Na^+OCl^- \longrightarrow Na^+BiO_3^- + Na^+Cl^- + H_2O$

11.30　$(K^+)_3Fe(CN)_6^{3-} + Cr_2O_3 + K^+OH^- \longrightarrow (K^+)_4Fe(CN)_6^{4-} + (K^+)_2CrO_4^{2-} + H_2O$

11.31　$Mn^{2+}SO_4^{2-} + (NH_4^+)_2S_2O_8^{2-} + H_2O \longrightarrow MnO_2 + (H^+)_2SO_4^{2-} + (NH_4^+)_2SO_4^{2-}$

11.32　$Co^{2+}(Cl^-)_2 + (Na^+)_2O_2^{2-} + Na^+OH^- + H_2O \longrightarrow Co(OH)_3 + Na^+Cl^-$

11.33　$Cu(NH_3)_4^{2+}(Cl^-)_2 + K^+CN^- + H_2O \longrightarrow NH_3 + NH_4^+Cl^- + (K^+)_2Cu(CN)_3^{2-} + K^+CNO^- + K^+Cl^-$

11.34　$Sb_2O_4 + K^+IO_3^- + H^+Cl^- + H_2O \longrightarrow HSb(OH)_6 + K^+Cl^- + ICl$

11.35　$Ag + K^+CN^- + O_2 + H_2O \longrightarrow K^+Ag(CN)_2^- + K^+OH^-$

11.36　$WO_3 + Sn^{2+}(Cl^-)_2 + H^+Cl^- \longrightarrow W_3O_8 + (H^+)_2SnCl_6^{2-} + H_2O$

11.37　$Co^{2+}(Cl^-)_2 + K^+NO_2^- + H^+C_2H_3O_2^- \longrightarrow (K^+)_3Co(NO_2)_6^{3-} + NO + K^+C_2H_3O_2^- + K^+Cl^- + H_2O$

11.38　$V(OH)_4^+Cl^- + Fe^{2+}(Cl^-)_2 + H^+Cl^- \longrightarrow VO^{2+}(Cl^-)_2 + Fe^{3+}(Cl^-)_3 + H_2O$

用氧化态法配平

11.39　$NH_3 + O_2 \longrightarrow NO + H_2O$

11.40　$CuO + NH_3 \longrightarrow N_2 + H_2O + Cu$

11.41　$PbO_2 + HI \longrightarrow PbI_2 + I_2 + H_2O$

11.42　$Ag_2SO_4 + AsH_3 + H_2O \longrightarrow Ag + As_2O_3 + H_2SO_4$

11.43　$NaN_3 \longrightarrow Na_3N + N_2$

11.44　$KClO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow KHSO_4 + O_2 + ClO_2 + 2H_2O$

11.45　$Sn + HNO_3 \longrightarrow SnO_2 + NO_2 + H_2O$

11.46　$I_2 + HNO_3 \longrightarrow HIO_3 + NO_2 + H_2O$

11.47　$KI + H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + I_2 + H_2S + H_2O$

11.48　$KBr + H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + Br_2 + SO_2 + H_2O$

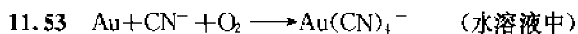
11.49　$Cr_2O_3 + Na_2CO_3 + KNO_3 \longrightarrow Na_2CrO_4 + CO_2 + KNO_2$

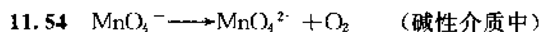
11.50　$P_2H_4 \longrightarrow PH_3 + P_4H_2$

11.51　$Ca_3(PO_4)_2 + SiO_2 + C \longrightarrow CaSiO_3 + P_4 + CO$

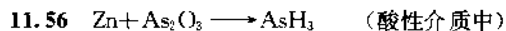
用离子-电子法配平

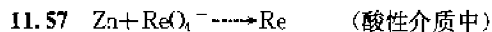
11.52　$I^- + NO_3^- \longrightarrow I_2 + NO$　（酸性介质中）

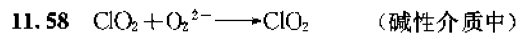

11.53 $Au+CN^- + O_2 \longrightarrow Au(CN)_4^-$　（水溶液中）

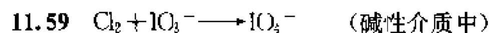

11.54 $MnO_4^- \longrightarrow MnO_4^{2-} + O_2$　（碱性介质中）

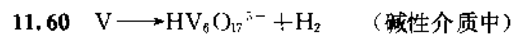

11.55 $P \longrightarrow PH_3 + H_2PO_2^-$　（碱性介质中）


11.56 $Zn + As_2O_3 \longrightarrow AsH_3$　（酸性介质中）


11.57 $Zn + ReO_4^- \longrightarrow Re$　（酸性介质中）


11.58 $ClO_2 + O_2^{2-} \longrightarrow ClO_2^-$　（碱性介质中）


11.59 $Cl_2 + IO_3^- \longrightarrow IO_4^-$　（碱性介质中）


11.60 $V \longrightarrow HV_6O_{17}^{3-} + H_2$　（碱性介质中）

11.61 试计算习题 11.8 中每消耗 1g H_2O_2 能生成多少升 O_2（标准状态下）？

解 ☞　0.66 L

11.62 在习题 11.19 的方程式中，欲氧化 100 g 的 $Na_2C_2O_4$ 需用多少克的 $KMnO_4$？

解 ☞　52 g

11.63 在习题 11.43 中，假如生成的气体在一瞬间灌入一个密封的口袋中，问在标准状态下，每生成 6[illegible] L 的 N_2 气需要用多少克的 $NaN_3(s)$？

解 ☞　151.3 g

第12章 溶液的浓度

溶质和溶剂

一种物质溶于另一种物质中，那么被溶解的物质称为溶质。能溶解溶质的物质称为溶剂。如果两种物质均为液态，而且一种物质的数量远远大于另一种物质，则习惯上把数量大的物质称为溶剂。如果两种物质的数量相等，那么，实际上，我们很难绝对地指出谁是溶剂，谁是溶质。

用物理单位表示的浓度

如果使用物理单位，通常可用如下几种方法表示浓度：

1. 每升溶液中溶质的质量(例如：20 g KCl/L)。

2. 质量百分比组成，即每100份溶液中溶质的质量分数。

例1 10%的NaCl水溶液表示每100 g NaCl水溶液中含有10 g NaCl，即10 g NaCl溶在90 g水中形成100 g NaCl水溶液。

3. 每100 g溶剂中溶质的质量(例如：每100 g水中含有5.2 g NaCl)。

4. 在实际工作中，经常会遇到一些极稀的溶液，如受到污染的水源和空气中所含有的微量有害物质。此时，通常用百万分之几(ppm)或者十亿分之几(ppb)表示浓度。

用化学单位表示的浓度

物质的量浓度

物质的量浓度(M)* 指的是在1 L溶液中所含溶质的物质的量(mol数)。

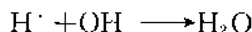
例2 因为H_2SO_4的摩尔质量是98.08，而98.08的一半是49.04，所以，0.500 mol/L (0.500 M**)的H_2SO_4溶液就意味着每升H_2SO_4溶液中含有49.04 g的H_2SO_4。同理，1.00 mol/L(1.00 M)的H_2SO_4溶液指的是每升H_2SO_4溶液中含有98.08 g的H_2SO_4。

注意：M表示物质的量浓度这个量，M用来表示它的单位mol/L。体积摩尔浓度常常指的就是物质的量浓度，但在本书中我们不用体积摩尔浓度是为了避免与下面要提到的质量摩尔浓度相混淆。

*当量浓度****

当量浓度(N)*** 指的是在1L溶液中含有溶质的当量数。当量质量是指摩尔质量中参与指定化学反应的基本单元所占的质量。当量质量占摩尔质量的几分之几，则当量(eq)就占摩尔的几分之几。当量质量可用下面几种方法求得。

1. 对酸和碱而言，所指定的化学反应就是酸碱中和反应，如：



$$H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$$

那么酸的当量质量就是这个酸的摩尔质量中含有或提供1 mol H^+的部分所占的重量分数。换句话说，酸的当量质量就等于酸的摩尔质量与一个酸分子中参与反应的H^+数的比值。

例3 在HCl和$HC_2H_3O_2$分子中，每一个分子都含有一个酸性H^+，因此，HCl和

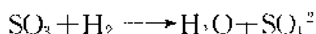
---

* 新的国家标准用"c"表示"物质的量浓度"这个物理量。为了遵从原书，中文译本保留了这种用法。

** 为非法定单位符号，1 M=1 mol/L。为了遵从原书，中文译本保留了这种用法。

*** 为非法定使用方法。"N"为非法定物理量；"N"为非法定的单位符号。为了遵从原书，中文译本保留了这种用法。

$HC_2H_3O_2$ 的当量质量等于它们的摩尔质量。这两个分子的当量 eq 都等于 1 mol。在稀硫酸中，有 2 个 H^+ 参与化学反应，所以 H_2SO_4 的当量质量应该等于 H_2SO_4 的摩尔质量的一半，因而 H_2SO_4 的当量 eq 等于$\frac{1}{2}$ mol。根据 H_3PO_4 在化学反应中能提供 H^+ 数目的不同，H_3PO_4 的当量分别可以取 1 mol(1 个 H^+ 参与反应)，$\frac{1}{2}$ mol(2 个 H^+ 参与反应)或$\frac{1}{3}$ mol(3 个 H^+ 参与反应)。同样，因为 H_3BO_3 在中和反应中只有 1 个 H^+ 发生了反应，所以 H_3BO_3 的当量一般取 1 mol。又如：SO_3 与水反应能生成两个 H^+，所以 SO_3 的当量质量是 SO_3 摩尔质量的一半。



到目前为止，还没有一个较为简便的方法来预测一个酸到底有多少个 H^+ 参与了给定的中和反应。

2. 碱的当量质量就是碱的摩尔质量与参与反应的 OH^- 数的比值。

例 4　NaOH、NH_3(与 H_2O 反应生成 NH_4^+ 和 OH^-)、$Mg(OH)_2$ 和 $Al(OH)_3$ 的当量质量等于它们各自的摩尔质量的$\frac{1}{1}$、$\frac{1}{1}$、$\frac{1}{2}$和$\frac{1}{3}$。

3. 当 1mol 的氧化还原反应发生时，氧化剂或还原剂的当量质量等于氧化剂或还原剂的摩尔质量除以它们得到或失去的电子总数。在不同的化学反应中，氧化剂或还原剂的当量质量显然也是不同的。

因为，1 个 H^+ 只能与 1 个 OH^- 结合发生中和反应；而在氧化还原反应中，还原剂失去的电子数也同样等于氧化剂得到的电子数，所以刚好完全反应的两个物质的当量数是相等的。

例 5　1 mol HCl、$\frac{1}{2}$ mol H_2SO_4 和$\frac{1}{6}$mol 的 $K_2Cr_2O_7$(作为氧化剂)各自配成 1L 溶液，则 1 当量浓度的 HCl 溶液(1 N)也就是 1 mol/L 的 HCl 溶液(1 M)。而 1 当量浓度的 H_2SO_4 溶液(1 N)等于 0.5 mol/L 的溶液(0.5 M)。同样，1 当量浓度的 $K_2Cr_2O_7$(1 N)等于$\frac{1}{6}$ mol/L 的溶液($\frac{1}{6}$ M)。

注意：*N* 表示当量浓度这个量，N 表示它的单位 eq/L。

4. 对于生成沉淀的反应物而言，其单元反应数应该等于它所能提供的正(或负)电荷数。比如：对 $AgNO_3$ 而言，它的当量是 1 mol，而 $BaCl_2$ 的当量是 0.5 mol。

质量摩尔浓度

质量摩尔浓度是指每 1 kg 溶剂中所溶解的溶质的物质的量。如果我们不知道溶液的密度，那么，我们可以根据物质的量浓度(*M*)来计算质量摩尔浓度(*m*)(见习题 12.58)。

例 6　98.08 g 纯 H_2SO_4 和 1 000 g 水可以配成 1.000 质量摩尔浓度的溶液(在有些书上，符号 *m* 既表示质量摩尔浓度，又表示它的单位 mol/kg。但在本书中，*m* 仅用来表示质量摩尔浓度这个量，而不表示单位)。

摩尔分数

溶液中任一组分的物质的量占全部溶液物质的量的分数来表示的浓度称为摩尔分数(x)，溶液中所有组分的摩尔分数之和等于 1。在二组分溶液中：

$$x(\text{溶质}) = \frac{n(\text{溶质})}{n(\text{溶质}) + n(\text{溶剂})} \quad x(\text{溶剂}) = \frac{n(\text{溶剂})}{n(\text{溶质}) + n(\text{溶剂})}$$

如果用百分数表示，摩尔分数又可以称为摩尔百分比。

几种浓度表示方法的比较

通过以上讨论可以发现，对于已知容积的化学反应系统采用物质的量浓度和当量浓度较

为方便。在这些反应中，溶液中溶质的数量与已知的溶液的体积有关。在下面的章节中，读者会看到，当量浓度能很方便地比较出两个发生化学反应的溶液的体积的相对大小。但当量浓度也有它的局限性。例如：一个给定的溶液在不同的化学反应中可能有不同的当量浓度。与之相反，由于物质的摩尔质量不像当量质量那样随化学反应的不同而发生改变，所以溶液的物质的量浓度是一个相对恒定的数量。

因为给定溶液的质量摩尔浓度只与溶液中各组分的质量有关，而与温度无关。所以，质量摩尔浓度常常用在温差较大的情况下物质的物理量（如凝固点、沸点、蒸气压等等）的计算。但是，物质的量浓度和当量浓度却不适用于这种情况，因为物质的量浓度和当量浓度受溶液体积的影响，而体积与温度有关，所以用这两种浓度单位表示的溶液浓度也必然受温度的影响。在稀的水溶液中（<0.1 M），质量摩尔浓度在数值上近似等于物质的量浓度。

在表示溶液的物理性质（第 14 章）的时候，常常需要指明溶液中溶质分子和溶剂分子的相对数量，所以，摩尔分数常常用在理论研究工作中（物质的量与其分子数成正比）。

浓度单位的比较

$$\text{溶液的摩尔浓度} = M = \frac{\text{溶质物质的量(mol)}}{\text{溶液的体积(L)}} = \frac{\text{溶质物质的量(m mol)}}{\text{溶液的体积(mL)}}$$

$$\text{溶液的当量浓度} = N = \frac{\text{溶质的当量数(eq)}}{\text{溶液的体积(L)}} = \frac{\text{溶质的当量数(meq)}}{\text{溶液的体积(mL)}}$$

$$\text{溶液的质量摩尔浓度} = m = \frac{\text{溶质物质的量(mol)}}{\text{溶剂的质量(kg)}}$$

$$\text{任意组分摩尔分数} = x = \frac{\text{该组分物质的量(mol)}}{\text{所有组分物质的量(mol)}}$$

溶液的稀释

物质的量浓度和当量浓度都与溶液的体积有关，它们实际上都是指每升溶液中溶质的数量。显然，当浓度的表示方法与体积有关时，包含在给定体积溶液中的溶质的量等于溶液的体积乘以浓度，即用以下公式表示：

$$\text{溶质的量} = \text{体积}(V) \times \text{浓度}(C)$$

如果溶液被稀释了，那么溶液的体积增加而浓度减少了，但溶液中溶质的量是不变的。因此，包含等同数量溶质的两种不同浓度的溶液之间的关系如下：

$$V_1 \times C_1 = V_2 \times C_2$$

下标 1 和下标 2 分别指的是“稀释前”和“稀释后”这两种情况。如果上式中任意三个量是已知的，那么很容易计算出第四个量。注意上式中两边的 V 和 C 的单位应该一致。

习 题 解 答

用物理单位表示的浓度

12.1　如何配制 60 cm³，浓度为 0.030 g/cm³ 的 $AgNO_3$ 水溶液？

解 ☞　因为每立方厘米的溶液中含有 0.030 g $AgNO_3$，所以 60 cm³ 的溶液中含有：

$$(0.030\ g/cm^3)(60\ cm^3) = 1.8\ g\ AgNO_3$$

因此，可以用大约 50 cm³ 的水来溶解 1.8 g 的 $AgNO_3$，然后再将溶液定容到 60 cm³。充分搅拌使 $AgNO_3$ 完全溶解。注意：60 cm³ 是指溶液的最终体积，而不是指用来配制溶液的水的体积。

12.2　用3.2 g NaCl来配制质量百分比浓度为5.0%的NaCl溶液，试问最终形成多少克的NaCl溶液？

解 ☞　5%的NaCl溶液指的是每100 g溶液中含有5.0 g NaCl，所以，1 g NaCl包含在$\frac{100}{5.0}$g的溶液中。则3.2 g NaCl包含在$(3.2)\left(\frac{100}{5.0}\text{ g 溶液}\right)=64$ g溶液中。

或者可以设x=所求NaCl溶液的质量，则：

$$\frac{5.0\text{ g NaCl}}{100\text{ g 溶液}}=\frac{3.2\text{ g NaCl}}{x}\qquad\text{因此 } x=64\text{ g 溶液}$$

或者直接求解

$$x\text{ g 溶液}=(3.2\text{ g NaCl})\left(\frac{100\text{ g 溶液}}{5.0\text{ g NaCl}}\right)=64\text{ g 溶液}$$

12.3　欲配制50 cm^3的$NaNO_3$溶液，其中Na^+浓度为70 mg/cm^3，试问需多少克$NaNO_3$？

解 ☞　在50 cm^3溶液中Na^+的质量$=(50\text{ cm}^3)(70\text{ mg/cm}^3)=3\,500\text{ mg}=3.5\text{ g Na}^+$

$NaNO_3$的摩尔质量是85，Na的摩尔质量是23，所以

在85 g $NaNO_3$中含有23 g Na^+

在$\frac{85}{23}$ g $NaNO_3$中含有1 g Na^+

在$(3.5)\left(\frac{85}{23}\text{g}\right)=12.9$ g $NaNO_3$中含有3.5 g Na^+

或者直接列式求解

$$x\text{g NaNO}_3=(50\text{ cm}^3\text{ 溶液})\left(\frac{70\text{ mg Na}^+}{1\text{ cm}^3\text{ 溶液}}\right)\left(\frac{85\text{ g NaNO}_3}{23\text{ g Na}^+}\right)\left(\frac{1\text{ g}}{1000\text{ mg}}\right)=12.9\text{ g NaNO}_3$$

12.4　500 mL由软化水装置流出的废水样品，只需6滴肥皂溶液就能产生持久性泡沫。标准肥皂溶液是用每升含有0.136 g的$CaCl_2$的人造硬水溶液标定的。要使500 mL的人造硬水溶液产生持久性泡沫平均需要28滴标准肥皂溶液。试计算经软化的废水样品的硬度？按常规用$CaCO_3$的ppm来表示硬度（实际上，在硬水中并不存在$CaCO_3$，因为它极难溶于水。在检测过程中，是将可溶性的Ca^{2+}全部转化为$CaCO_3$形式析出沉淀，硬度值实际上就是生成$CaCO_3$的质量）。

解 ☞　显然，废水样品的硬度是$CaCl_2$溶液硬度的6/28。假设在天然硬水中1 mol $CaCl_2$可以用1 mol $CaCO_3$来代替，则在1L人造硬水中可得

$$\left(\frac{0.136\text{ g CaCl}_2}{111\text{ g CaCl}_2\text{/mol}}\right)(100\text{ g CaCO}_3\text{/mol})=0.123\text{ g CaCO}_3$$

1L纯水的质量约为1000 g，则：

$$\frac{0.123\text{ g CaCO}_3}{1000\text{ g H}_2\text{O}}\times\frac{1000}{1000}=\frac{123}{1\,000\,000}=123\text{ ppm}$$

所以废水的硬度等于$(123)\left(\frac{6}{28}\right)=26$ ppm

从以上计算可知，废水的硬度值低于大多数天然水的硬度值，但尚未达到净化水的指标。所以，必须更换软化柱以进一步降低废水的硬度。

12.5　试述如何用$BaCl_2\cdot 2H_2O$和纯水来制备50 g质量百分比浓度为12.0%的$BaCl_2$溶液？

解 ☞　12.0%的$BaCl_2$溶液实质上就是指每100 g溶液中含有12.0 g $BaCl_2$，或者我们也可以认为50.0 g溶液中含有6.00 g $BaCl_2$。$BaCl_2$的摩尔质量是208，$BaCl_2\cdot 2H_2O$的摩尔质量是244。

所以，在244 g $BaCl_2\cdot 2H_2O$中含有208 g $BaCl_2$，在$\left(\frac{244}{208}\text{ g}\right)$的$BaCl_2\cdot 2H_2O$中含有1 g $BaCl_2$

则　在$(6.00)\left(\frac{244}{208}\text{g}\right)=7.04$ g $BaCl_2\cdot 2H_2O$中含有6.00 g $BaCl_2$

50 g溶液 −7.04 g盐=43 g水

所以，在43 g（就是43 cm^3）水中溶解7.0 g $BaCl_2\cdot 2H_2O$即可得所需溶液。

注意：$BaCl_2\cdot 2H_2O$中的结晶水会转化成为溶剂水。

12.6　在 5.00 cm^3 浓盐酸(密度 1.19 g/cm^3)中，HCl 的质量百分含量是 37.23%，试计算浓盐酸中无水 HCl 的质量？

解 ☞　　5.00 cm^3 溶液的质量 = (5.00 cm^3)(1.19 g/cm^3) = 5.95 g

因为浓盐酸中 HCl 的质量百分数是 37.23%，所以 HCl 在 5.95 g 浓盐酸中的质量是

$$(0.3723)(5.95\ g) = 2.22\ g\ 无水\ HCl$$

12.7　多少毫升浓度为 98% 的浓硫酸(密度为 1.84 g/cm^3)中含有 40.0 g 纯 H_2SO_4？

解 ☞　1 mL 浓硫酸的质量是 1.84 g，且它含有(0.98)(1.84 g) = 1.80 g 纯 H_2SO_4

则 40.0 g H_2SO_4 被包含在

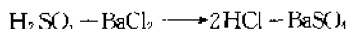
$$\left(\frac{40.0}{1.80}\right)(1\ cm^3\ 浓硫酸) = 22.2\ cm^3\ 浓硫酸中$$

或直接运用公式

$$(40.0\ gH_2SO_4)\left(\frac{100\ g\ 浓硫酸}{98\ g\ H_2SO_4}\right)\left(\frac{1\ cm^3\ 浓硫酸}{1.84\ g\ 浓硫酸}\right) = 22.2\ cm^3\ 浓硫酸$$

12.8　4.00 g H_2SO_4 溶液中加入过量的 $BaCl_2$，充分反应，过滤并烘干之后得到 $BaSO_4$ 沉淀 4.08 g，试问在当初的 H_2SO_4 溶液中，H_2SO_4 的质量百分含量？

解 ☞　先确定生成 4.08 g $BaSO_4$ 需要硫酸的质量



$$H_2SO_4 + BaCl_2 \longrightarrow 2HCl + BaSO_4$$

从方程式可以看出，生成 1 mol $BaSO_4$(233.4 g)需要 1 mol H_2SO_4(98.08 g)。因此，4.08 g $BaSO_4$ 需要：

$$\left(\frac{4.08\ g\ BaSO_4}{233.4\ g\ BaSO_4}\right)(98.08\ g\ H_2SO_4) = 1.72\ g\ H_2SO_4$$

则 H_2SO_4 的质量百分数 $= \frac{H_2SO_4\ 的质量}{溶液的质量} = \frac{1.72\ g}{4.00\ g} = 0.430 = 43.0\%$

用化学单位表示的浓度

12.9　欲制备 1 L、1 M 的 $Pb(NO_3)_2$ 溶液，需多少克 $Pb(NO_3)_2$？溶液中 Pb^{2+} 和 NO_3^- 的物质的量浓度分别是多少？

解 ☞　1 M 表示 1 L 溶液中含有 1 mol 溶质。$Pb(NO_3)_2$ 的摩尔质量是 331.2，因此需要 331.2 g $Pb(NO_3)_2$。溶液中 Pb^{2+} 的浓度是 1 M，NO_3^- 的浓度是 2 M。

12.10　在 200 cm^3 CH_3OH 溶液中，含有 16.0 g CH_3OH，问溶液的物质的量浓度是多少？

解 ☞　CH_3OH 摩尔质量是 32.0

$$M = \frac{n(CH_3OH)}{溶液的体积}(L) = \frac{\frac{16.0\ g}{32.0\ g/mol}}{0.200\ L} = 2.50\ mol/L = 2.50\ M$$

12.11　已知 $AgNO_3$ 的摩尔质量是 169.9，$AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 的摩尔质量是 241.4，试计算下列溶液的物质的量浓度？

(a)每升溶液中含 18.0 g $AgNO_3$；

(b)每升溶液中含 12.00 g $AlCl_3 \cdot 6H_2O$。

解 ☞　(a) $\frac{18.0\ g/L}{169.9\ g/mol} = 0.106\ mol/L = 0.106\ M$

(b) $\frac{12.00\ g/L}{241.4\ g/mol} = 0.0497\ mol/L = 0.0497\ M$

12.12　欲制备 400 cm^3，M/4 的 $(NH_4)_2SO_4$ 溶液，问需多少克 $(NH_4)_2SO_4$(符号 M/4 有时也写成 $\frac{1}{4}$M)？

解 ☞　$(NH_4)_2SO_4$ 的摩尔质量是 132.1。1 L、M/4 的溶液含有

$$\frac{1}{4}(132.1\ g) = 33.02\ g\ (NH_4)_2SO_4$$

所以 400 cm^3 的 M/4 溶液需要(0.400 L)(33.02 g/L) = 13.21 g $(NH_4)_2SO_4$

· 另一种解法

质量＝物质的量浓度×摩尔质量×溶液的体积

$=\left(\frac{1}{4}\ \mathrm{mol/L}\right)(132.1\ \mathrm{g/mol})(0.400\ \mathrm{L})=13.21\ \mathrm{g}\ (NH_4)_2SO_4$

12.13 20.0 g 蔗糖($C_{12}H_{22}O_{11}$)溶解在125 g水中，形成溶液的质量摩尔浓度是多少？

解 ☞ $C_{12}H_{22}O_{11}$的摩尔质量等于342

$$\text{质量摩尔浓度}\ m=\frac{n(\text{溶液})}{\text{溶剂的质量(kg)}}=\frac{20.0\ \mathrm{g}/(342\ \mathrm{g/mol})}{0.125\ \mathrm{kg}}=0.468\ \mathrm{mol/kg}$$

12.14 C_2H_5OH溶液的质量摩尔浓度是1.54 mol/kg，问在2.5 kg水中含多少克乙醇？

解 ☞ C_2H_5OH的摩尔质量等于46.1。因为C_2H_5OH溶液的质量摩尔浓度是1.54 mol/kg，所以1 kg水能溶解1.54 mol的乙醇。因此2.5 kg的水能溶解(2.5)(1.54)＝3.85 mol乙醇。

$$\text{乙醇的质量}=(3.85\ \mathrm{mol})(46.1\ \mathrm{g/mol})=177\ \mathrm{g}$$

12.15 计算密度为1.198 g/cm³，质量百分比浓度为27.0%的H_2SO_4溶液的(a)物质的量浓度；(b)质量摩尔浓度？

解 ☞ 此题中溶液的体积未给定，因此，建议选择一个体积作为计算的基准。一般取溶液的体积为1.000 L。

(a)1 L溶液的质量是1 198 g，它含有(0.270)(1 198)＝323 g H_2SO_4。

$$M=\frac{n(H_2SO_4)}{\text{溶液的体积(L)}}=\frac{(323\ \mathrm{g})/(98.1\ \mathrm{g/mol})}{1.000\ \mathrm{L}}=3.29\ \mathrm{mol/L}=3.29\ \mathrm{M}$$

(b)由(a)的计算结果可知，每升溶液中含有323 g H_2SO_4，即3.29 mol的溶质。在1L溶液中水的质量是1 198 g－323 g＝875 g

因此
$$m=\frac{n(\text{溶质})}{\text{溶剂的质量(kg)}}=\frac{3.29\ \mathrm{mol}\ H_2SO_4}{0.875\ \mathrm{kg}\ H_2O}=3.76\ \mathrm{mol/kg}$$

12.16 在36.0 g水和46 g甘油形成的溶液中，水和甘油的摩尔分数分别为多少？

解 ☞ 甘油的摩尔质量是92，H_2O的摩尔质量是18.0。

$$n(\text{甘油})=\frac{46\ \mathrm{g}}{92\ \mathrm{g/mol}}=0.50\ \mathrm{mol}\qquad n(\text{水})=\frac{36.0\ \mathrm{g}}{18.0\ \mathrm{g/mol}}=2.00\ \mathrm{mol}$$

$$\text{总的物质的量}=0.50+2.00=2.50\ \mathrm{mol}$$

$$\text{甘油的摩尔分数}\ x(\text{甘油})=\frac{n(\text{甘油})}{\text{总的物质的量}}=\frac{0.50}{2.50}=0.20$$

$$\text{水的摩尔分数}\ x(\text{水})=\frac{n(\text{水})}{\text{总的物质的量}}=\frac{2.00}{2.50}=0.80$$

核对：摩尔分数的总和＝0.20＋0.80＝1.00。

12.17 下列溶液中溶质的当量是多少？

(a)1L的2N溶液，(b)1L的0.5N溶液，(c)0.5L的0.2N溶液。

解 ☞ 1当量浓度的溶液指的是1L溶液中含有1当量的溶质。

溶质的当量＝体积×当量浓度

(a)1 L的2 N溶液含有2当量的溶质

(b)1 L的0.5 N溶液含有0.5当量的溶质

(c)0.5 L的0.2 N溶液含有(0.5 L)(0.2 eq/L)＝0.1当量的溶质

12.18 在60 cm³的4.0 N溶液中：(a)溶质的当量数(eq)是多少？(b)溶质的毫克当量数(meq)又是多少？

解 ☞ (a)当量数＝体积×当量浓度＝(0.060 L)(4.0 eq/L)＝0.24 eq

(b)(0.24 eq)(1 000 meq/eq)＝240 meq

· 另一解法

毫克当量数＝(60 cm³)(4.0 meq/cm³)＝240 meq

12.19 欲制备1 L、1 N的下列溶液，需要多少克的溶质？

(a)LiOH，(b)Br_2(作氧化剂)，(c)H_3PO_4(3个H参与反应)。

解 ☞　1 当量浓度是指 1 L 溶液中含有 1 当量的溶质。已知 LiOH 的摩尔质量是 23.95，Br_2 的摩尔质量为 159.8，H_3PO_4 的摩尔质量等于 98.00。

(a)1 L、1 N 的 LiOH 溶液中含(23.95/1)g=23.95 g LiOH 。

(b)注意：对于每一个 Br_2 而言，半反应 $Br_2+2e^- \rightarrow 2Br^-$ 有两个电子发生转移。因此 Br_2 的当量质量是 Br_2 的摩尔质量的一半，所以 1 L、1 N 的 Br_2 水中含(159.8/2)g=79.9 g Br_2。

(c)1 L、1 N 的 H_3PO_4 溶液中含有(98.00/3)g=32.67g H_3PO_4。

12.20　计算下列溶液的当量浓度：(a)7.88 g/L 的 HNO_3 溶液；(b)26.5 g/L 的 Na_2CO_3 溶液(中和后形成 CO_2)。

解 ☞　(a) 这里 HNO_3 是酸，而不是氧化剂，所以 HNO_3 的当量质量=摩尔质量=63.02

$$当量浓度\ N=\frac{(7.88\ g)/(63.02\ g/eq)}{1L}=0.1250\ eq/L=0.1250\ N$$

(b) 中和反应　　$CO_3^{2-}+2H^+ \longrightarrow CO_2+H_2O$

$$Na_2CO_3\ 的当量质量=\frac{1}{2}\times 摩尔质量=\frac{1}{2}\times 106.0=53.0$$

$$N=\frac{(26.5\ g)/(53.0\ g/eq)}{1L}=0.500\ N$$

12.21　试问多少立方厘米的 2.00 M 的 $Pb(NO_3)_2$ 溶液中含有 600 mg Pb^{2+}？

解 ☞　1 L、1 M 的 $Pb(NO_3)_2$ 溶液中含有 1 mol Pb^{2+}，即 207 g Pb^{2+}。那么 1 L、2 M 的溶液就含有 2 mol Pb^{2+}，即 414g Pb^{2+}，因此 600 mg Pb^{2+} 应被包含在：

$$\frac{600\ mg}{414\ mg/cm^3}=1.45\ cm^3\ 的\ 2.00\ M\ 的\ Pb(NO_3)_2\ 溶液中$$

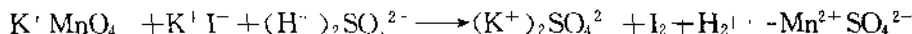
• 另一解法

$$质量=M\times 体积\times 摩尔质量$$

$$体积=质量/(M\times 摩尔质量)$$

$$体积=\frac{600\ mg}{(2\ mmol/mL)(207\ mg/mmol)}=1.45\ mL$$

12.22　已知未配平的方程式：



$$K^+MnO_4^- + K^+I^- + (H^+)_2SO_4^{2-} \longrightarrow (K^+)_2SO_4^{2-} + I_2 + H_2O + Mn^{2+}SO_4^{2-}$$

(a)欲配制 500 cm^3 的 0.250 N 的溶液，需多少克 $KMnO_4$？

(b)欲配制 25 cm^3 的 0.36 N 的溶液，需多少克 KI?

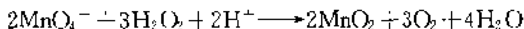
解 ☞　(a)在氧化-还原反应中，Mn 的氧化态从 MnO_4^- 的+7 变到 Mn^{2+} 的+2，得到了 5 个电子，因此，

$$KMnO_4\ 的当量质量=\frac{摩尔质量}{氧化态的变化值}=\frac{158}{5}=31.6$$

所以 0.500 L、0.250 N 的溶液需

$$(0.500\ L)(0.250\ eq/L)(31.6\ g/eq)=3.95\ g\ KMnO_4$$

但是，如果把 $KMnO_4$ 用在下列反应中



$$2MnO_4^- + 3H_2O_2 + 2H^+ \longrightarrow 2MnO_2 + 3O_2 + 4H_2O$$

则由于 Mn 的氧化数的改变为 3，而不是 5，所以对于此反应，溶液的当量浓度就不再是 0.250 N，而应该是

$$\left(\frac{0.250\ N}{5}\right)(3)=0.150\ N$$

(b)I 的氧化态从 I^- 的−1 变到 I_2 的 0，所以 KI 的当量质量=摩尔质量=166

则 0.025 L、0.36 N 的溶液需要

$$(0.025\ L)(0.36\ eq/L)\ (166\ g/eq)\ =\ 1.49\ g\ KI$$

12.23　计算密度为 1.167 g/cm^3 且质量摩尔浓度为 2.28 mol/kg 的 NaBr 溶液的物质的量浓度？

解 ☞　NaBr 的摩尔质量是 102.9，在每 kg 水中有(2.28)(102.9)=235 g NaBr，所以溶液的总质量为 1 000+235=1 235 g。则溶液的体积为

$$\frac{1\ 235\ g}{1.167\ g/cm^3}=1\ 058\ cm^3$$

即1.058 L。因此，溶液的物质的量浓度等于2.28 mol/1.058 L=2.16 mol/L，即2.16 M。

12.24 某有机卤化物溶于苯中，卤化物的摩尔分数为0.082 1，试用质量摩尔浓度来表示卤化物的浓度？

解 ☞ 苯的分子式为C_6H_6，它的摩尔质量是78.1。由题可知，若有0.082 1 mol的卤化物，则必有1−0.082 1=0.917 9 mol的苯与其相混合，苯的质量等于(0.917 9 mol)(78.1 g/mol)=71.7 g=0.071 7 kg，因此，卤化物的质量摩尔浓度$=\frac{0.082\ 1\ mol}{0.071\ 7\ kg}=1.145$ mol/kg

溶液的稀释

12.25 把浓度为40 mg/cm³的$AgNO_3$溶液稀释成16 mg/cm³的溶液，问稀释的程度是多大？

解 ☞ 令稀释前溶液的体积为1 cm³，稀释后溶液的体积变成V，由于溶质的质量在稀释前后不会发生变化，则由公式

$$V_1\times C_1=V_2\times C_2$$

$$1\ cm^3\times 40\ mg/cm^3=V\times 16\ mg/cm^3$$

解得：$V=2.5$ cm³，即每立方厘米的溶液必须被稀释到2.5 cm³。

注意：2.5 cm³并不是加入的水的体积，而是把水加入到1 cm³的原始溶液之后最终形成溶液的体积。稀释公式中的V代表的是溶液的总体积。假如本题忽略稀释过程中溶液体积的膨胀或缩小，那么每稀释1 cm³的原始溶液需加入1.5 cm³的水。如果混合时的体积变化不能忽略，那么就必须根据溶液的总体积进行计算(体积加和原则对稀释溶液是适用的，如<0.1 M的溶液)。

12.26 把0.50 M的$BaCl_2$溶液稀释成Ba^{2+}浓度为20.0 mg/cm³的溶液，问稀释的程度是多大？

解 ☞ 每升原始溶液中含有0.50 mol的$BaCl_2$或Ba^{2+}。0.50 mol Ba^{2+}的质量是

$$(0.50\ mol)(137.3\ g/mol)=68.7g$$

因此，1 L 0.50 M的$BaCl_2$溶液含有68.7 g Ba^{2+}，Ba^{2+}浓度为68.7 mg/cm³。

现在问题变成了把1 cm³的浓度为68.7 mg/cm³的Ba^{2+}溶液稀释成浓度为20.0 mg/cm³的Ba^{2+}溶液之后，溶液的体积变为多少？由公式

$$V_1\times C_1=V_2\times C_2$$

$$1\ cm^3\times 68.7\ mg/cm^3=V\times 20.0\ mg/cm^3$$

解得：$V=3.43$ cm³，即每立方厘米的0.50 M的$BaCl_2$溶液需被稀释到3.43 cm³。

12.27 把质量百分数为98%，密度为1.84 g/cm³的浓硫酸稀释成质量百分数为20%、密度为1.14 g/cm³的硫酸100 cm³，问原来浓硫酸的体积是多少？

解 ☞ 在运用稀释平衡公式求解之前，必须先求出硫酸的浓度(g/cm³)。

在每毫升20%的酸液中，H_2SO_4的质量=(0.20)(1.14 g/cm³)=0.228 g/cm³

在每毫升98%的酸液中，H_2SO_4的质量=(0.98)(1.84 g/cm³)=1.80 g/cm³

令V_2为原来浓硫酸的体积

因为　$V_1\times C_1=V_2\times C_2$

则　$100\ cm^3\times 0.228\ g/cm^3=V_2\times 1.80\ g/cm^3$

解得：　$V_2=12.7cm^3$

12.28 需混合多少体积N/2的HCl和多少体积N/10的HCl才能获得2L、N/5的HCl？

解 ☞ 令x=N/2的HCl的体积，2L−x=N/10的HCl的体积。

因为　N/5的当量数=N/2的当量数+N/10的当量数，

所以　$(2L)\left(\frac{1}{5}N\right)=x\left(\frac{1}{2}N\right)+(2L-x)\left(\frac{1}{10}N\right)$

解得：$x=0.5$ L，因此，N/2和N/10的HCl的混合体积分别为0.5 L和1.5 L。

注意：忽略了混合后体积的变化。

12.29 欲配制下列溶液需多少毫升密度为 1.84 g/cm^3，质量百分数为 98% 的浓硫酸？(a)1 L、1.00 N 的溶液；(b)1 L、3.00 N 的溶液；(c)200 cm^3、0.500 N 的溶液。

解 ☞ H_2SO_4 的当量质量 $=\frac{1}{2}\times$摩尔质量 $=\frac{1}{2}(98.1)=49.0$

1 L 的浓硫酸中含 H_2SO_4 的质量 $=(0.98)(1\,000\ cm^3)(1.84\ g/cm^3)=1\,800$ g

则浓硫酸的当量浓度是

$$\frac{1\,800\ g\ H_2SO_4/L}{49.0\ g\ H_2SO_4/eq}=36.7\ eq/L$$

由稀释公式

$$V_{浓}\times N_{浓}=V_{稀}\times N_{稀}$$

则

$$(a)\quad V_{浓}=\frac{(1\ L)(1.00\ N)}{36.7\ N}=0.027\,2\ L=27.2\ cm^3\ 浓硫酸$$

$$(b)\quad V_{浓}=\frac{(1\ L)(3.00\ N)}{36.7\ N}=0.081\,7\ L=81.7\ cm^3\ 浓硫酸$$

$$(c)\quad V_{浓}=\frac{(200\ cm^3)(0.500\ N)}{36.7\ N}=2.72\ cm^3\ 浓硫酸$$

补充习题

用物理单位表示的浓度

12.30 欲配制 100 cm^3、浓度为 70 mg/cm^3 的 NH_4Cl 溶液需多少克 NH_4Cl？

解 ☞ 7.0 g

12.31 试问多少克质量百分含量为 37.9% 的浓盐酸中含有 5.0 g HCl？

解 ☞ 13.2g

12.32 欲配制 100 g、质量百分比浓度为 19.7% 的 NaOH 溶液，分别需 NaOH 和 H_2O 多少克？

解 ☞ 19.7g NaOH，80.3g H_2O

12.33 欲配制 1L Cr^{3+} 浓度为 20 mg/cm^3 的 $CrCl_3$ 的溶液，需多少克 $CrCl_3\cdot 6H_2O$？

解 ☞ 102g

12.34 多少毫升密度为 1.11 g/cm^3，质量百分比浓度为 19% 的 HNO_3 溶液中含有 10 g HNO_3？

解 ☞ 答：47 cm^3

12.35 0.642 g 纯 Na_2CO_3 加入到 $CaCl_2$ 溶液中，完全反应生成 $CaCO_3$，$CaCl_2$ 溶液的浓度为 40 g/L，问 $CaCl_2$ 溶液的体积是多少？

解 ☞ 16.8 cm^3

12.36 NH_3 气通入水中，生成密度为 0.93 g/cm^3，质量百分数为 18.6% 的氨水，问氨水的浓度(mg/cm^3)是多少？

解 ☞ 173 mg/cm^3

12.37 一定量的 HCl 通入 4 ℃、100 cm^3 的纯水中，试问能形成多少立方厘米密度为 1.175 g/cm^3 且质量百分数为 34.4% 的盐酸？

解 ☞ 130 cm^3

12.38 1L 牛奶重 1 032 g。牛奶中含的脂肪占牛奶总体积的 4.0%，并且脂肪的密度为 0.865 g/cm^3。问脱脂牛奶的密度是多少？

解 ☞ 1.039 g/cm^3

12.39 欲制备一苯溶型的胶黏剂，需在反应釜中熔炼 49 g 树脂，然后加入紫胶和蜂蜡各 28 g。问若制备 75 kg 的胶黏剂，分别需要上述原料多少克？

解 ☞ 35 kg 树脂；20 kg 紫胶；20 kg 蜂蜡

12.40 欲制备 100 g、质量百分浓度为 5.0% 的 $CaCl_2$ 溶液，需多少克 $CaCl_2\cdot 6H_2O$ 和 H_2O？

解 ☞　9.8 g $CaCl_2 \cdot 6H_2O$;90.1 g H_2O

12.41　欲制备 250 cm^3、Cl^- 浓度等于 0.037 8 g/cm^3 的 $BaCl_2$ 溶液,需 $BaCl_2$ 多少克?

解 ☞　16.8 g $BaCl_2$

12.42　为了确定饮用水中 SO_4^{2-} 的含量,取 6.00 L 水样,加入过量的 $BaCl_2$ 溶液,结果生成 0.096 5 g $BaSO_4$ 沉淀,问水中 SO_4^{2-} 的浓度是多少(用 ppm 表示)?

解 ☞　6.62 ppm*

12.43　用质谱仪来分析化工厂排放的废气样品,分析发现,在每 mol 空气中含有 1.2×10^{-8} mol 的苯,问空气中苯的含量是多少(用 ppb** 表示,假设空气的平均分子量为 29)?

解 ☞　32 ppb

用化学单位表示的浓度

12.44　37.5 g/L 的 $Ba(MnO_4)_2$ 溶液的物质的量浓度是多少? Ba^{2+} 和 MnO_4^- 的物质的量浓度又是多少?

解 ☞　0.100 M $Ba(MnO_4)_2$,0.100 M Ba^{2+},0.200 M MnO_4^-

12.45　0.100 M 的 $Ba(MnO_4)_2$ 溶液,如果作为:(a)强酸性条件下的氧化剂(终产物为 Mn^{2+}),(b)弱碱性条件下的氧化剂(终产物为 MnO_2),(c)仅生成沉淀 $BaSO_4$,问其当量浓度分别是多少?

解 ☞　(a)1.00 N,(b)0.600 N,(c)0.100 N

12.46　欲配制 1 L、1 M 的 $CaCl_2$ 溶液,需多少克 $CaCl_2 \cdot 6H_2O$?

解 ☞　219.1 g

12.47　欲制备:(a)1 L、1 M 的 $CaCl_2$ 溶液;(b)2.50 L、0.200 M 的 $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ 溶液;(c)650 cm^3、0.[illegible] M 的 $CaCl_2$ 溶液,试问分别需要多少克无水 $CaCl_2$?

解 ☞　(a)111 g;(b)55.5 g;(c)43.3 g

12.48　6.00 g 聚合物溶解在 280 mL 的溶剂中,通过测定溶液的渗透压,发现溶液的浓度为 2.12×1[illegible] M。试计算聚合物摩尔质量?

解 ☞　$\mathscr{M}$=[illegible].01×10^5 g/mol

12.49　100 g 的 NaCl 溶解在足量的水中形成 1 500 cm^3 的 NaCl 溶液。溶液的物质的量浓度是多少?

解 ☞　1.14 M

12.50　计算下列溶液的质量摩尔浓度:(a)250 g 水中溶解 0.65 mol 葡萄糖($C_6H_{12}O_6$);(b)1 000 g 水中溶解 45 g 葡萄糖;(c)200 g 水中溶解 18 g 葡萄糖。

解 ☞　(a)2.6 mol/kg;(b)0.25 mol/kg;(c)0.50 mol/kg

12.51　欲配制 2.46 mol/kg 的 $CaCl_2$ 溶液,需把多少克的 $CaCl_2$ 加入到 300 mL 的水中?

解 ☞　82g

12.52　溶液中含有 57.5 cm^3 乙醇(C_2H_5OH)和 600 cm^3 苯(C_6H_6)。试问按照上述比例,在 1 000 g 苯中有多少克乙醇?溶液的质量摩尔浓度是多少?已知 C_2H_5OH 和 C_6H_6 的密度分别为 0.80 g/cm^3 和 0.90 g/cm^3。

解 ☞　85 g、1.85 mol/kg

12.53　10.0g 醋酸(CH_3COOH)溶于 125 g 水中形成溶液,试问:
(a)CH_3COOH 和 H_2O 的摩尔分数是多少?
(b)溶液的质量摩尔浓度是多少?

解 ☞　(a) x(醋酸)=0.024,x(水)=0.976;(b)1.33 mol/kg

12.54　溶液中含有 1[illegible]6g 丙酮(CH_3COCH_3),138 g 乙醇(C_2H_5OH)和 126 g H_2O。问它们的摩尔分数是多少?

---

* ppm 为非法定用法,为了遵从原书,中文译本保留了原书用法。此处 1 ppm=1×10^{-6} g/L。

** ppb 为非法定用法,为了遵从原书,中文译本保留了原书用法。此处 1 ppb=1×10^{-12} g/g。

解 ☞　x(丙酮)=0.167，x(乙醇)=0.250，$x(H_2O)$=0.583

12.55　在1.00 mol/kg的水溶液中溶质所占的摩尔分数是多少？

解 ☞　0.0177

12.56　质量百分含量为35.0%，密度为1.251 g/cm³的 $HClO_4$ 溶液，计算该溶液物质的量浓度和质量摩尔浓度是多少？

解 ☞　4.36 M；5.36 mol/kg

12.57　把13.5g $C_{12}H_{22}O_{11}$ 溶于足量的水中，配成100 cm³的蔗糖溶液，其密度为1.05 g/cm³。计算蔗糖溶液的物质的量浓度和质量摩尔浓度？

解 ☞　0.395 M；0.431 mol/kg

12.58　溶质的摩尔质量 $\mathscr{M}$，溶液的物质的量浓度 M，质量摩尔浓度 m 和溶液的密度 d（g/cm³）之间的关系如下：

$$M\left(\frac{\mathscr{M}}{1\,000}+\frac{1}{m}\right)=d$$

（上式表明每cm³的溶液中含有 $\frac{M\mathscr{M}}{1\,000}$ g的溶质和 $\frac{M}{m}$ g的溶剂）

请读者用上式来验证习题12.56和12.57的答案。

12.59　分别含有：(a) 3.17 meq溶质，(b)6.5 eq溶质，且当量浓度为0.232 N的溶液的体积是多少？

解 ☞　(a)3.7 cm³；(b)28.0 L

12.60　确定下列溶液的摩尔浓度：(a)166 g/L的KI溶液；(b)200 cm³溶液中含3.0 g $(NH_4)_2SO_4$；(c)100 cm³溶液中含12.5g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$；(d)Al^{3+}浓度为10.0 mg/cm³的溶液。

解 ☞　(a)1.00 M；(b)1.25 M；(c)0.500 M；(d)0.370 M

12.61　多少毫升0.200 M的 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 溶液中含有500 mg的 Ni^{2+}？

解 ☞　42.6 mL

12.62　欲配制500 cm³、3.00 N的硫酸，需多少立方厘米的浓硫酸（密度为1.835 g/cm³，H_2SO_4 的质量百分含量为93.2%）？

解 ☞　43.0 cm³

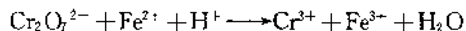
12.63　欲配制18 L、N/50的盐酸，需多少毫升的浓盐酸？已知浓盐酸密度为1.19 g/cm³，HCl的质量百分含量为38%。

解 ☞　29 mL

12.64　若 $KMnO_4$ 在酸性溶液中作氧化剂且最终反应产物为 Mn^{2+}，问欲配制80 cm³、N/8的 $KMnO_4$ 溶液需多少克 $KMnO_4$？

解 ☞　0.316 g

12.65　下列未配平的方程式中：



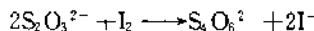
$$Cr_2O_7^{2-}+Fe^{2+}+H^+\longrightarrow Cr^{3+}+Fe^{3+}+H_2O$$

(a) 若35.0 cm³的 $K_2Cr_2O_7$ 溶液中含有3.87 g $K_2Cr_2O_7$，问 $K_2Cr_2O_7$ 溶液的当量浓度是多少？

(b) 若750 cm³溶液中含有96.3 g $FeSO_4$，问 $FeSO_4$ 溶液的当量浓度是多少？

解 ☞　(a)2.25 N；(b)0.845 N

12.66　对下列反应式，如果欲配制500 cm³、0.200N的 $Na_2S_2O_3$ 溶液，问需多少克 $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$？



$$2S_2O_3^{2-}+I_2\longrightarrow S_4O_6^{2-}+2I^-$$

解 ☞　24.8 g

12.67　4.51 g的未知化合物溶于98.0 g的溶剂中，用凝固点降低法可知溶液的质量摩尔浓度为0.388 mol/kg。求算未知化合物的摩尔质量？

解 ☞　119 g/mol

12.68　一学生欲用 $BaCl_2$ 来配制60.0 mL、Ba^{2+} 离子浓度为0.500 M的溶液，但他的实验台上仅有2.66 g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$。已知 NO_3^- 对实验无干扰作用，所以他决定用 $Ba(NO_3)_2$ 来补足不够的 Ba^{2+}，问他需

要多少克的 $Ba(NO_3)_2$？

解 ☞　4.99 g

溶液的稀释

12.69　NaCl 溶液的浓度为 75 mg/cm³。欲把此溶液稀释成 15 mg/cm³ 的 NaCl 溶液，问稀释的程度是多大？

解 ☞　加水，把每 1 cm³ 的原溶液稀释到 5 cm³

12.70　欲配制 1.5 L、Co^{2+} 浓度为 20 mg/cm³ 的溶液，需多少立方厘米 Co^{2+} 浓度为 100 mg/cm³ 的溶液？

解 ☞　300 cm³

12.71　欲把 250 cm³、1.25 N 的溶液稀释成 0.500 N 的溶液，需加入多少体积的水（忽略体积变化）？

解 ☞　375 cm³

12.72　用水稀释 50 cm³ 的浓硝酸（密度为 1.42 g/cm³，HNO_3 的质量百分含量为 69.8%），求最终得到的稀硝酸（密度为 1.11 g/cm³，HNO_3 的质量百分含量为 19.0%）的体积？并计算浓硝酸和稀硝酸的物质的量浓度和质量摩尔浓度？

解 ☞　234 cm³；物质的量浓度分别为 15.7 和 3.35，质量摩尔浓度分别为 36.7 和 3.72

12.73　欲配制 150 cm³，质量百分浓度为 30.0%的乙醇溶液（密度为 0.957g/cm³），需质量百分含量为 95.0%的乙醇溶液（密度为 0.809 g/cm³）多少立方厘米？

解 ☞　56.　cm³

12.74　多少升 12 N 的 HCl 和多少升 3 N 的 HCl 混合能配成 1 L、6 N 的 HCl？

解 ☞　12N 需要 $\frac{1}{3}$ L，3 N 需要 $\frac{2}{3}$ L

12.75　把 300 mL、0.0200 M 的 H_2SO_4 与 200 mL、0.0300 M 的 H_2SO_4 相混合得到的溶液的物质的量浓度是多少？

解 ☞　0.024 M

12.76　一学生在实验室里加热蒸发 500 mL、0.0865 M 的 NaCl 溶液，直到溶液剩下 127 mL 为止。计算此溶液的物质的量浓度？

解 ☞　0.341 M

第 13 章　标准溶液的反应

容量分析标准溶液的优点

在第 12 章中用摩尔浓度表示的溶液被称为标准溶液，它可以方便地使用于定量分析方法中。在滴定过程中，标准溶液从有准确刻度的容器中缓慢滴入反应瓶，直至指示剂刚显示反应瓶中的反应物完全用尽为止。根据下列基本关系式可以看出，被测定的标准溶液的体积可以精确地反映出所含溶质的量。

$$摩尔数 = 体积(L) \times 摩尔浓度$$

或

$$毫摩尔数 = 体积(mL) \times 摩尔浓度$$

溶液的化学计量法

在处理以当量浓度表示的溶液时，化学计量法将更为简单。通过当量的定义可知(见第 12 章)，只要两溶液包含相同的当量数，也就是

$$体积_1 \times 当量浓度_1 = 体积_2 \times 当量浓度_2$$

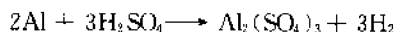
它们就会恰好完全反应。在这个关系式中两个体积必须使用相同单位，但其类型可任意选择。

即便在只有一个反应物是可溶的情况下，已知溶液的当量浓度也是非常有用的。在这种情况下，通过用当量质量除样品的质量(以克或毫克表示)，可以得到不溶反应物的当量数(或毫当量数)。一个反应物的当量数(或毫当量数)必须等于另一反应物的当量数(或毫当量数)。

习 题 解 答

13.1　与 100 g Al 刚好完全反应需多少升 1.40 M 的 H_2SO_4 溶液？

解 ☞　配平后的反应方程式如下：



$$2Al + 3H_2SO_4 \longrightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3H_2$$

• 摩尔法

$$100\ g\ Al 的摩尔数 = \frac{100\ g}{27.0\ g/mol} = 3.70\ mol$$

$$与 3.70\ mol\ Al 反应所需 H_2SO_4 的摩尔数 = \frac{3}{2}(3.70) = 5.55\ mol$$

$$含 5.55\ mol\ H_2SO_4 的 1.40\ M\ H_2SO_4 溶液的体积 = \frac{5.55\ mol}{1.40\ mol/L} = 3.96\ L$$

• 换算因数法

$$\left(\frac{100\ g\ Al}{27.0\ g\ Al/mol\ Al}\right)\left(\frac{3\ mol\ H_2SO_4}{2\ mol\ Al}\right)\left(\frac{1\ L 溶液}{1.40\ mol\ H_2SO_4}\right) = 3.96\ L 溶液$$

13.2　在标定 $AgNO_3$ 溶液时发现，需用 40.0 mL 该溶液来沉淀 36.0 mL、0.520 M 氯化钠溶液中的全部氯离子。试求 100 mL 这种 $AgNO_3$ 溶液中含多少克 Ag？

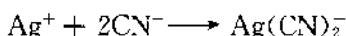
解 ☞　在生成 AgCl 沉淀的反应中，需要等摩尔量的 Ag^+ 和 Cl^-；也就是需要等摩尔量的 $AgNO_3$ 和 NaCl。

$$n(AgNO_3) = n(NaCl) = (0.036\,0\ L)(0.520\ mol/L) = 0.018\,72\ mol$$

40.0 mL $AgNO_3$ 溶液含有 0.018 72 mol $AgNO_3$ 或 0.018 72 mol Ag，因此 100 mL 该溶液含有：

$$\left(\frac{100\ mL}{40.0\ mL}\right)(0.018\,72\ mol\ Ag)(107.9\ g\ Ag/mol\ Ag) = 5.05\ g\ Ag$$

13.3　已知 40.0 mL、0.225 M 的 $AgNO_3$ 溶液与 25.0 mL 的 NaCN 溶液恰好完全反应，反应方程式如下：



$$Ag^+ + 2CN^- \longrightarrow Ag(CN)_2^-$$

试求 NaCN 溶液的摩尔浓度？

解 ☞ $n(AgNO_3) = (0.040\,0\ L)(0.225\ mol/L) = 0.009\,00\ mol$

$$n(NaCN) = 2 \times n(AgNO_3) = 0.018\,0\ mol$$

则 25.0 mL NaCN 溶液含 0.018 0 mol NaCN，因此

$$M = \frac{0.018\,0\ mol}{0.025\ L} = 0.72\ M$$

13.4 求中和 30 mL、4.0 N 的 HCl 溶液需要多少毫升 6.0 N 的 NaOH 溶液？

解 ☞ （盐酸体积）×（盐酸当量浓度）=（NaOH 体积）×（NaOH 当量浓度）

$$(30\ mL)(4.0\ N) = (NaOH\ 体积)(6.0\ N)$$

故

$$NaOH\ 体积 = \frac{(30\ mL)(4.0\ N)}{6.0\ N} = 20\ mL$$

13.5 已知中和 120 mL、0.531 N 的 NaOH 溶液需用去 H_3PO_4 溶液 40 mL，试求该 H_3PO_4 溶液的当量浓度？

解 ☞ 因为溶液恰好完全反应，所以

（H_3PO_4 体积）×（H_3PO_4 当量浓度）=（NaOH 体积）×（NaOH 当量浓度）

$$(40\ mL)(H_3PO_4\ 当量浓度) = (120\ mL)(0.531\ N)$$

$$则\ H_3PO_4\ 当量浓度 = \frac{(120\ mL)(0.531\ N)}{40\ mL} = 1.59\ N$$

应该注意，本题中不必知道 H_3PO_4 中到底是一个、两个或是三个氢原子参与了反应，因为当量浓度是通过酸与已知浓度碱之间的反应来确定的，因此在相同条件下与任何强碱反应，该酸的当量浓度都是 1.59 N。但要想计算酸的摩尔浓度，必须知道反应中被取代的氢的数量。

如果一个物质有几种当量质量，那么一种反应类型确定的当量浓度与另一种反应类型确定的当量浓度不一定相同。

如果此题是用 NH_3 弱碱而不是强碱来中和磷酸，或者是确定等当点的方法变了，那么磷酸溶液的当量以及其当量浓度将随之改变。为了弄清每个反应中参与反应的 H^+ 数量，必须知道酸的化学性质及中和的详细情况。

13.6 欲中和含有 2.50 g NaOH 的溶液：(a)需要多少毫升 5.00 N 的 H_2SO_4 溶液？(b) 需要多少克纯 H_2SO_4？

解 ☞ (a) 一当量 H_2SO_4 与一当量 NaOH 完全反应，NaOH 的当量质量就是其摩尔质量 40。

$$2.50\ g\ NaOH\ 的当量数 = \frac{2.50\ g}{40.0\ g/eq} = 0.062\,5\ eq\ NaOH$$

$$体积数(L) \times N = 当量数$$

$$体积数(L) = \frac{当量数}{N} = \frac{0.062\,5}{5.00}$$

$$= 0.012\,5\ L\ 或\ 12.5\ mL\ 5.00\ N\ 溶液$$

(b) H_2SO_4 的当量 $= \frac{1}{2}(摩尔质量) = \frac{1}{2}(98.08) = 49.04$

所需 H_2SO_4 的质量 $= (0.062\,5\ eq)(49.04\ g/eq) = 3.07\ g$

13.7 已知 0.250 g 固态酸性物溶于水中正好能被 40.0 mL、0.125 N 的碱中和，求酸的当量？

解 ☞ 碱的毫当量数 = (40.0 mL)(0.125 meq/mL) = 5.00 meq

$$酸的毫当量数 = 碱的毫当量数 = 5.00\ meq$$

$$酸的当量 = \frac{250\ mg}{5.00\ meq} = 50\ mg/meq = 50\ g/eq$$

13.8 已知 48.4 mL 盐酸溶液恰好与 1.240 g 纯 $CaCO_3$ 反应，试求酸的当量浓度？

解 ☞ 每个 CO_3^{2-} 需与两个 H^+ 中和：$CO_3^{2-} + 2H^+ \longrightarrow CO_2 + H_2O$。因此，$CaCO_3$ 的当量质量是其摩尔质量的一半，即 50.05。

$$1.240\ g\ CaCO_3\ 的当量数 = \frac{1.240\ g}{50.05\ g/eq} = 0.024\,8\ eq\ CaCO_3$$

所以，48.4 mL 酸溶液含 0.024 8 eq HCl。

$$N=\frac{\text{当量数}}{\text{体积升数}}=\frac{0.024\ 8\ \text{eq}}{0.048\ 4\ \text{L}}=0.512\ \text{N}$$

13.9 根据方程式 $CO_3^{2-}+2H^+\longrightarrow CO_2+H_2O$，滴定 50.0 mL 一定浓度的 Na_2CO_3 溶液，达到完全中和时需 0.102 M 的 HCl 溶液 56.3 mL。试计算如果足量的 $CaCO_3$ 加入到 50.0 mL 这样的 Na_2CO_3 溶液中，会形成多少克 $CaCO_3$ 沉淀？

解 ☞　• 换算因数法

$$CaCO_3\ \text{的质量}=\left(\frac{56.3\ \text{mL}}{1\ 000\ \text{mL/L}}\right)\left(\frac{0.102\ \text{mol HCl}}{1\ \text{L}}\right)\left(\frac{1\ \text{mol}\ Na_2CO_3}{2\ \text{mol HCl}}\right)\left(\frac{1\ \text{mol}\ CaCO_3}{1\ \text{mol}\ Na_2CO_3}\right)\left(\frac{100.1\ \text{g}\ CaCO_3}{1\ \text{mol}\ CaCO_3}\right)$$

$$=0.287\ \text{g}\ CaCO_3$$

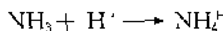
13.10 10.0 g“气体溶液”样品与足量的 NaOH 混合煮沸，产生的氨气通入 60 mL 0.90 N 的 H_2SO_4 溶液里，剩余的 H_2SO_4（没有被 NH_3 中和的）刚好需 10.0 mL、0.40 N 的 NaOH 溶液中和。试计算“气体溶液”中氨的百分含量？

解 ☞　气体溶液中氨的毫当量数＝ H_2SO_4 的毫当量数 －NaOH 的毫当量数

$$=(60\ \text{mL})(0.90\ \text{meq/mL})-(10.0\ \text{mL})(0.40\ \text{meq/mL})$$

$$=50\ \text{meq}\ NH_3$$

根据中和反应平衡方程式：



$$NH_3+H^+\longrightarrow NH_4^+$$

NH_3 的当量质量与其分子量（17.0）相同，则样品中氨的质量为

$$(50\ \text{meq})(17.0\ \text{mg/meq})=850\ \text{mg}=0.85\ \text{g}$$

$$\text{即样品中氨的百分含量}=\frac{0.85\ \text{g}}{10.0\ \text{g}}=0.085=8.5\ \%$$

13.11 40.8 mL 的酸样品溶液与 50.0 mL Na_2CO_3 溶液刚好反应完全。已知 25.0 mL 的该 Na_2CO_3 溶液恰好能与 23.8 mL、0.102 N 的 HCl 反应完全，试求该样品酸溶液的当量浓度？

解 ☞　与 50.0 mL Na_2CO_3 溶液完全反应的 HCl 溶液体积为

$$\left(\frac{50.0}{25.0}\right)(23.8\ \text{mL})=47.6\ \text{mL}$$

由

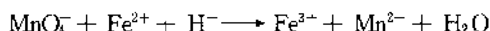
$$\text{体积}_1\times\text{当量浓度}_1=\text{体积}_2\times\text{当量浓度}_2$$

$$(40.8\ \text{mL})N_1=(47.6\ \text{mL})(0.102\ \text{N})$$

$$N_1=0.119\ \text{N}$$

13.12 计算经硫酸酸化过的 24.0 mL、0.250 N 高锰酸钾溶液能够氧化多少克 $FeSO_4$？

解 ☞　未配平的反应方程式如下：



$$MnO_4^-+Fe^{2+}+H^+\longrightarrow Fe^{3+}+Mn^{2+}+H_2O$$

计算该题不必配平方程式，只需知道＋2 价铁离子变为＋3 价铁离子过程氧化态变化值即可。

$$FeSO_4\ \text{的当量}=\frac{\text{摩尔质量}}{\text{氧化态的变化值}}=\frac{152}{1}=152$$

如果就 Fe^{2+} 来配平半反应式 $Fe^{2+}\longrightarrow Fe^{3+}+e^-$，可以得到同样的结果

$$FeSO_4\ \text{的当量}=\frac{\text{摩尔质量}}{\text{转移电子数}}=\frac{152}{1}=152$$

令 x 为 $FeSO_4$ 的质量，则

$$KMnO_4\ \text{的当量数}=FeSO_4\ \text{的当量数}$$

$$(KMnO_4\ \text{的体积})\times(KMnO_4\ \text{的当量浓度})=\frac{FeSO_4\ \text{的质量}}{FeSO_4\ \text{的当量}}$$

$$(0.0240\ \text{L})(0.250\ \text{eq/L})=\frac{x}{152\ \text{g/eq}}$$

解得：$x=0.912$ g $FeSO_4$。

13.13 多少体积的 0.100 0 N $FeSO_4$ 溶液能使硫酸酸化过的 4.000 g $KMnO_4$ 还原？

解 ☞　$FeSO_4$ 溶液的当量浓度可以根据 13.12 题给出的氧化态降低的反应来确定。Mn 的氧化态在这个反应中从 MnO_4^- 中的+7 降为 Mn^{2+} 中的+2，价态数的改变为 5。从以下这个反应式：



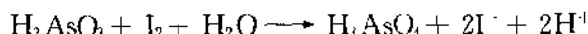
$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

也可以看出，每个 MnO_4^- 的电子转移数为 5。$KMnO_4$ 在这个反应中的当量质量为

$$\frac{1}{5}\times(\text{摩尔质量})=\frac{1}{5}(158.0)=31.6$$

$$FeSO_4\text{ 的当量数} = KMnO_4\text{ 的当量数}$$

则



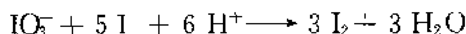
$$FeSO_4\text{ 溶液体积}\times(0.100\,0\text{ eq/L})=\frac{4.000\text{ g}}{31.6\text{ g/eq}}$$

$$FeSO_4\text{ 溶液体积}=1.266\text{ L}$$

13.14 含有一定量 As_2O_3 的样品被制成溶液，其中砷转变为 H_3AsO_3。将此溶液与标准碘溶液混合有以下反应：

$$H_3AsO_3 + I_2 + H_2O \longrightarrow H_3AsO_4 + 2I^- + 2H^+$$

当达到由 I_2 褪色所指示的反应终点时，需要 40.27 mL I_2 溶液。标准溶液是由 0.419 2 g纯 KIO_3、过量的KI以及酸混合，并将其准确稀释到 250.0 mL 而制得。I_2 是根据下面的反应形成的：



$$IO_3^- + 5\,I^- + 6\,H^+ \longrightarrow 3\,I_2 + 3\,H_2O$$

试计算样品中的 As_2O_3 质量？

解 ☞　首先必须用换算因数法计算碘溶液的摩尔浓度

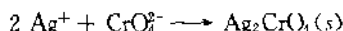
$$M=\left(\frac{0.419\,2\text{ g }KIO_3}{214.0\text{ g }KIO_3/\text{mol}}\right)\left(\frac{3\text{ mol }I_2}{1\text{ mol }KIO_3}\right)\left(\frac{1\,000\text{ mL/L}}{250.0\text{ mL}}\right)$$
$$=0.023\,51\text{ mol/L}=0.023\,51\text{ M}$$

因此用同样的方法可得：

$$(0.040\,27\text{ L})(0.023\,51\text{ mol/L})\left(\frac{1\text{ mol }H_3AsO_3}{1\text{ mol }I_2}\right)\left(\frac{1\text{ mol }As_2O_3}{2\text{ mol }H_3AsO_3}\right)(197.8\text{ g }As_2O_3/\text{mol})$$
$$=0.093\,63\text{ g }As_2O_3$$

补 充 习 题

13.15 已知一溶液每升含有 100 g 的 Na_2CrO_4，问多少毫升 0.25 M 的 $AgNO_3$ 溶液能将 20 mL 该溶液中的全部铬离子沉淀掉？反应如下：



$$2\,Ag^+ + CrO_4^{2-} \longrightarrow Ag_2CrO_4(s)$$

解 ☞　99 mL

13.16 用过量的 $BaCl_2$ 处理 50.0 mL Na_2SO_4 溶液，所得 $BaSO_4$ 沉淀为 1.756 g，试求该 Na_2SO_4 溶液的摩尔浓度？

解 ☞　0.150 5 M

13.17 一含有 Th 的样品与 0.020 0 M 的 $H_2C_2O_4$ 溶液 35.0 mL 完全反应，生成 $Th(C_2O_4)_2$ 沉淀。试求样品中含多少 Th？

解 ☞　81 mg

13.18 通过生成 $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ 来滴定 150.0 mg Zn(已经溶解)，需要 40.0 mL 某 $K_4Fe(CN)_6$ 溶液。试求该 $K_4Fe(CN)_6$ 溶液的摩尔浓度？

解 ☞　0.038 2 M

13.19 滴定 50.0 mL NaOH 样品溶液恰好需要 0.100 N 的酸溶液 27.8 mL。试求该样品溶液的当量浓度？每立方厘米溶液中含多少毫克 NaOH？

解 ☞　0.055 6 N；2.22 mg/cm³

13.20 在标定 HCl 样品时，22.5 mL 溶液需要 0.050 M 的 Na_2CO_3 溶液 25.0 mL。该 HCl 溶液的摩尔浓度

和当量浓度各是多少？为使 200 mL 该溶液的当量浓度变为 0.100 N，需加入多少毫升水？

解 ☞　0.111 M；0.111 N；22 mL

13.21　已知 0.80 N 的酸溶液 21 mL 与含 1.12 g CaO 的不纯样品恰好中和，试求样品中 CaO 的纯度？

解 ☞　42 %

13.22　凯氏定氮法是将食品中的 N 转化为氨再进行测定。如果由 5.0 g 该食品转化的 NH_3 与 0.100 M 的硝酸溶液 20 mL 刚好完全中和，试计算该食品中 N 的含量？

解 ☞　0.56 %

13.23　已知某 H_2SO_4 密度为 1.800 g/cm³，将 5.00 cm³ 该样品溶于水后，能被 2.000 N 的 NaOH 溶液 84.6 mL 中和。试计算样品中 H_2SO_4 的含量？

解 ☞　92.2 %

13.24　用过量的 NaOH 处理 10.0 mL $(NH_4)_2SO_4$ 溶液，所得 NH_3 被 0.100 M 的 HCl 溶液 50.0 mL 吸收。中和未反应的 HCl 需 0.098 M 的 NaOH 溶液 21.5 mL。试求 $(NH_4)_2SO_4$ 溶液的摩尔浓度？1 L 该溶液中含多少克 $(NH_4)_2SO_4$？

解 ☞　0.145 M；19.1 g/L

13.25　400 mL 某酸溶液与过量的 Zn 反应，在 21 ℃、747.5 torr 条件下测得水面上产生了 2.430 L 氢气。试求该酸的当量浓度。已知水在 21 ℃时的饱和蒸气压为 18.6 torr。

解 ☞　0.483 N

13.26　求 2.7 g Al 能从 2.0 L、0.150 M 的 $CuSO_4$ 溶液中置换出多少克 Cu？

解 ☞　9.5 g

13.27　在标准状况下，多少升 1.50 M H_2SO_4 溶液与过量的 Zn 反应能够释放出 185 L H_2？

解 ☞　5.51 L

13.28　500 mL、3.78 M 的盐酸与 125 g Zn 反应，标准状况下可产生多少升 H_2？

解 ☞　21.2 L

13.29　1.243 g 某酸溶液与 0.192 3 N 的标准碱溶液 31.72 mL 恰好中和，求该酸的当量质量？

解 ☞　203.8

13.30　某有机酸的摩尔质量可以通过对其 Ba 盐作如下研究加以确定：4.290 g Ba 盐通过与 0.477 M 的 H_2SO_4 溶液 21.64 mL 反应，恰好被完全转化为游离酸。已知钡盐每含 1 mol Ba^{2+} 就有 2 mol 水与其水合，同时该有机酸是一元酸。求该无水有机酸的摩尔质量？

解 ☞　122.1

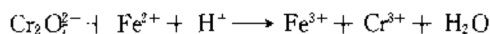
13.31　通过滴定法来标定某 $FeSO_4$ 溶液。0.080 0 N 硫酸铈溶液 42.08 mL 能将 25.00 mL 该溶液完全氧化。试求该 $FeSO_4$ 溶液的当量浓度？

解 ☞　0.134 7 N

13.32　已知某盐酸溶液中联氨的当量浓度为 0.041 6 N。试求氧化 34.2 mL 该溶液并达到终点时，需多少毫升 0.025 7 N KIO_3 溶液？

解 ☞　55.4 mL

13.33　试求 28 mL 含 0.25 N $K_2Cr_2O_7$ 的 HCl 溶液能氧化多少克 $FeCl_2$。已知未配平的反应式为：



$$Cr_2O_7^{2-} + Fe^{2+} + H^+ \longrightarrow Fe^{3+} + Cr^{3+} + H_2O$$

解 ☞　0.89 g

13.34　在一标定方法中，13.76 mL $FeSO_4$ 溶液与 25.00 mL 某 $K_2Cr_2O_7$ 溶液恰好反应（反应式见 13.33 题）。该 $K_2Cr_2O_7$ 溶液是通过溶解 1.692 g 纯 $K_2Cr_2O_7$ 并稀释至 500.0 mL 而制得的。试计算 $K_2Cr_2O_7$ 溶液和 $FeSO_4$ 溶液的摩尔浓度与当量浓度？

解 ☞　$K_2Cr_2O_7$：0.011 50 M，0.069 01 N；$FeSO_4$：0.125 4 M，0.125 4 N

13.35　35 mL 含有 0.080 M $H_2C_2O_4$ 的硫酸溶液可以还原多少克 MnO_2？未配平的反应式如下：



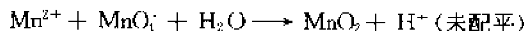
$$MnO_2 + H^+ + H_2C_2O_4 \longrightarrow CO_2 + H_2O + Mn^{2+}$$

解 ☞　0.24 g

13.36　某经硫酸酸化过的溶液含有 2.40 g $FeSO_4$，氧化这些 $FeSO_4$ 需多少克 $KMnO_4$？该反应中 $KMnO_4$ 的当量是多少？

解 ☞　0.500 g；31.6

13.37　计算下面反应中 $KMnO_4$ 的当量质量：



$$Mn^{2+} + MnO_4^- + H_2O \longrightarrow MnO_2 + H^+ \text{（未配平）}$$

并计算 1.25 g $KMnO_4$ 能够氧化多少克 $MnSO_4$？

解 ☞　52.7；1.79 g

13.38　(a)某硫酸酸化的 NaCl 溶液中含有 1.20 g NaCl，试问多少毫升的 0.066 7 M $K_2Cr_2O_7$ 溶液可将该 NaCl 溶液中的氯全部释放出来？



$$Cr_2O_7^{2-} + Cl^- + H^+ \longrightarrow Cr^{3+} + Cl_2 + H_2O \text{（未配平）}$$

(b) 需 $K_2Cr_2O_7$ 多少克？(c)能够释放多少克氯气？

解 ☞　(a) 51 mL；(b) 1.01 g；(c) 0.73 g

13.39　如果 25.0 mL 某碘溶液作为氧化剂时与 0.125 g $K_2Cr_2O_7$ 相当。试求将 1 000 mL 该溶液稀释至 0.050 0 M需加多少毫升水？碘的半反应为：



$$I_2 + 2e^- \longrightarrow 2I^-$$

解 ☞　1 020 mL

13.40　1 mL 某 $KMnO_4$ 溶液能氧化 $FeSO_4$ 中 5.00 mg 的 Fe^{2+}，试求 250 mL 该溶液中含多少克 $KMnO_4$？

解 ☞　0.707 g

13.41　一溶液中的碘能与 0.112 M 的 $Na_2S_2O_3$ 溶液 40 mL 恰好反应，问该溶液含有多少克 I_2？



$$S_2O_3^{2-} + I_2 \longrightarrow S_4O_6^{2-} + I^- \text{（未配平）}$$

解 ☞　0.57 g

13.42　一溶液中的锰通过与固体铋酸钠反应全部转变为 MnO_4^-。向该溶液加入 0.020 0 M 的 $FeSO_4$ 溶液 25.00 mL，在 MnO_4^- 全部变为 Mn^{2+} 的情况下 $FeSO_4$ 溶液还有剩余。过量的 Fe^{2+} 在酸性条件下用 0.010 6 M 的 $KMnO_4$ 溶液反滴，用去 4.21 mL。试求初始溶液中含多少毫克 Mn？

解 ☞　3.04 mg

13.43　R_{Cu} 值有时被用来表述还原性糖的性质。这个值的定义如下：1 g 糖所能够还原的铜的毫克数，其反应式如下：



$$Cu^{2+} + OH^- \longrightarrow Cu_2O + H_2O \text{（未配平）}$$

有时也可以用更为方便的间接方法确定碳水化合物的还原能力：43.2 mg 碳水化合物被过量的 $K_3Fe(CN)_6$ 氧化，被还原的 $Fe(CN)_6^{4-}$ 需要 0.034 5 N 的 $Ce(SO_4)_2$ 溶液 5.29 mL 才能重新被氧化为 $Fe(CN)_6^{3-}$（硫酸铈溶液的当量浓度可根据 Ce^{4+} 变为 Ce^{3+} 来确定）。求样品的 R_{Cu} 值（提示：直接氧化中 Cu 的毫当量值等于间接方法中 Ce^{4+} 的毫当量值）。

解 ☞　268

13.44　0.050 93 M 的 SeO_2 溶液 12.53 mL 与 0.100 0 M 的 $CrSO_4$ 溶液 25.52 mL 恰好反应，Cr^{2+} 被氧化为 Cr^{3+}。问反应后硒的氧化态是多少？

解 ☞　0

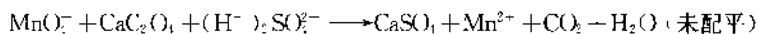
13.45　$KReO_4$ 酸性溶液含 26.83 mg 化合态的 Re，将其通过一装有 Zn 粒的反应柱并被 Zn 还原。从柱中渗出的液体（包括用清水冲洗反应柱后所得的溶液）用 0.100 0 N 的 $KMnO_4$ 溶液滴定；已知需要 [illegible].45 mL 标准的 $KMnO_4$ 来重新氧化铼使其全部转化为 ReO_4^-。假设 Re 是惟一被还原的元素，试求被 Zn 还原后 Re 的价态为多少？

解 ☞　−1

13.46　用含有 HCl 的硫酸铈溶液滴定含碘化物溶液以确定其碘含量，其中 I^- 转化为 ICl，Ce^{4+} 转化为 Ce^{3+}。某 250 mL 样品溶液需用 0.050 M 的 Ce^{4+} 溶液 20.0 mL 来滴定，求初始溶液的碘化物含量（以 mg/mL 表示）？

解 ☞　0.25 mg/mL

13.47　溶解 0.518 g 石灰石，然后使其中的钙离子以 CaC_2O_4 形式沉淀出来。将沉淀过滤、清洗并用 H_2SO_4 溶液重新溶解。如果需用 0.0500 M 的 $KMnO_4$ 溶液 40.0 mL 进行滴定，请问石灰石中 CaO 的含量是多少？滴定的反应式如下：



$$MnO_4^- + CaC_2O_4 + (H^+)_2SO_4^{2-} \longrightarrow CaSO_4 + Mn^{2+} + CO_2 + H_2O\text{（未配平）}$$

解 ☞　54.2 %

13.48　假定磷酸根离子与 Ca^{2+} 能完全反应生成 $Ca_3(PO_4)_2$。现将 0.400 M 的 $Ca(NO_3)_2$ 溶液 50.0 mL 与 0.300 M 的 Na_3PO_4 溶液 100.0 mL 混合，试计算混和溶液中 Ca^{2+}、NO_3^-、Na^+ 和 PO_4^{3-} 的最终摩尔浓度。

解 ☞　无 Ca^{2+}；0.267 M NO_3^-；0.600 M Na^+；0.111 M PO_4^{3-}

13.49　将一定量 0.087 6 M 的 NaOH 溶液加入到 0.091 6 M 的 HCl 溶液 50.0 mL 中，混合溶液的 $[H^+]$ 为 0.001 0 M，试求碱溶液的体积。

解 ☞　51.1 mL

13.50　在标定 NaOH 溶液时存在这样一个问题：NaOH 易从空气中吸收 CO_2 并与其反应生成 CO_3^{2-}，从而使滴定终点不明显。现有 0.366 4 M 的 NaOH 溶液 975.0 mL，估计已吸收了一些 CO_2。向其中加入 0.500 M 的 $Ba(OH)_2$ 溶液 10.0 mL，目的是将 CO_3^{2-} 转化为 $BaCO_3$ 沉淀。将 $BaCO_3$ 过滤后，测得溶液中的 $[OH^-]$ 为 0.368 9 M。试求过滤所得的 $BaCO_3$ 的质量。

解 ☞　0.38 g

第 14 章　溶液的性质

引言

稀薄气体的性质或多或少与该气体的粒子数量有关。同样，稀溶液的性质主要取决于所含溶质的浓度而与溶质自身的特性无关。本章将要介绍的定律只适用于稀溶液。如果组成溶液的两个组分(或两种以上组分)在全部浓度范围内都适用这些定律，则称为理想溶液。理想溶液的溶质和溶剂分子间的作用力与该溶液中单个组分的分子间的作用力一样。各组分混合形成理想溶液时，混合前后系统的体积和焓值不变。通常化学性质相似的一些物质形成理想溶液，如甲醇(CH_3OH)和乙醇(C_2H_5OH)、苯(C_6H_6)和甲苯(C_7H_8)。而化学性质不相似的物质形成非理想溶液，如乙醇(C_2H_5OH)和苯(C_6H_6)。

蒸气压

如果溶质是难挥发的，溶液表面上的溶剂蒸气压总是低于纯溶剂的蒸气压。如果将相同分子数的不同溶质分别加到一定量的某溶剂中，得到一系列体积摩尔浓度相同的溶液，我们发现每一种难挥发非电解质稀溶液的蒸气压降低值相同。

Raoult 定律：难挥发非电解质稀溶液蒸气压降低与溶质的摩尔分数成正比，或溶液的蒸气压与溶剂的摩尔分数成正比。关系式可表达为：

溶剂蒸气压降低
=ΔP=(纯溶剂蒸气压)－(溶液蒸气压)
=(纯溶剂蒸气压)×(溶质的摩尔分数)

或

溶液表面上溶剂的蒸气压
=(纯溶剂蒸气压)×(溶剂的摩尔分数)

在第二个关系式中，由于假定溶质难挥发，所以溶液的蒸气压即为溶剂的蒸气压。

对于可以任何比例混合的液体形成的理想溶液，Raoult 定律的第二个表达形式可用于计算各挥发组分的分压。

各组分在溶液表面上的分压
=(该组分纯物质的分压)×(该组分的摩尔分数)

可以从微观角度解释 Raoult 定律：由于纯溶剂中加入了少量的溶质，使单位液面上溶剂分子数占液面总分子数的分数从纯溶剂的 100 %降至溶液的 $x_{溶剂}$，液体表面的溶质分子阻碍了溶剂分子向气相中扩散，致使单位液面上溶剂的蒸发值率按比例下降，溶液中溶剂的饱和蒸气压也随之下降。由于蒸气压降低，与纯溶剂相比，溶液的沸点上升，凝固点降低。

凝固点降低，ΔT_f

大多数稀溶液冷却时，纯溶剂总是先于所有溶质之前析出晶体。开始析出晶体时固态纯溶剂与液态溶液的平衡温度称为该溶液的凝固点。它总是低于纯溶剂的凝固点。难挥发非电解质稀溶液凝固点下降与溶液中溶质的分子数(摩尔数)成正比，而与溶质的性质无关。其关系表达式为

凝固点降低=ΔT_f=(溶剂的凝固点)－(溶液的凝固点)=$K_f m$

式中，m 为溶液的质量摩尔浓度(见第 12 章)；K_f 是溶剂的凝固点降低常数，它是该溶剂的特征常数。对于浓度为 1 mol/kg(溶剂)的任何难挥发非电解质稀溶液，其凝固点降低值为 K_f。

例 1　水的质量摩尔凝固点降低常数为 1.86 K · kg/mol 或 1.86 ℃ · kg/mol。则如果

1 mol蔗糖(342 g)溶于1 000 g水中，溶液在－1.86 ℃开始凝固。

沸点升高，ΔT_b

若溶剂中加入难挥发的溶质，溶液的沸点高于纯溶剂的沸点。稀溶液沸点升高值正比于溶剂中溶质的分子数(摩尔数)。通常使用质量摩尔单位，关系表达式为

$$\text{沸点升高}=\Delta T_b=(\text{溶液沸点})-(\text{溶剂沸点})=K_b m$$

K_b 称为该溶剂的沸点升高常数。如果溶质是难挥发的且也不再离解成离子，则 K_b 只是该溶剂的特征常数，与溶质的性质无关。

例 2　水的沸点升高常数为0.513 ℃·kg/mol。如果在 1 atm 下将 1 mol 蔗糖(342 g)溶于1 000 g水中，则溶液在 100.513 ℃开始沸腾。如果由于气压并不恰好是一个标准大气压，水的沸点稍偏离 100 ℃，ΔT_b 仍是 0.513，即溶液的沸点比水的沸点高0.513 ℃。如果溶液由 0.5 mol 蔗糖(171 g)和 1 000 g 水组成，则在 1 atm 下它的沸点为 100.256 ℃。

渗透压

用一个只能使溶剂透过而不能使溶质透过的多孔的柔韧薄膜把纯溶剂和溶液隔开，那么，溶剂就会通过薄膜渗透到溶液中，使薄膜两侧的浓度趋于平衡。该多孔薄膜称为半透膜。如果半透膜垂直放置，溶液管在水平方向无限延伸，那么，溶剂将不断透过半透膜，直到用尽为止；或者溶液变得非常稀，半透膜两边的浓度差已无法提供足够的驱动力，溶剂渗透过程即宣告结束。在图 14－1 所示的装置中，溶剂通过半透膜渗透到溶液中使溶液液面上升，管中溶液的质量转变成向下的压力，阻止更多的溶剂通过半透膜。有两种力自始至终伴随着渗透过程，它们分别为管中溶液静压头的重力和促使半透膜两侧浓度达到平衡的驱动力。最终两种力达到平衡，溶剂停止渗透。平衡时半透膜两侧的液位差所表示的静压就称为溶液的渗透压，用符号 π 表示，单位为 Pa、atm 或 torr 。

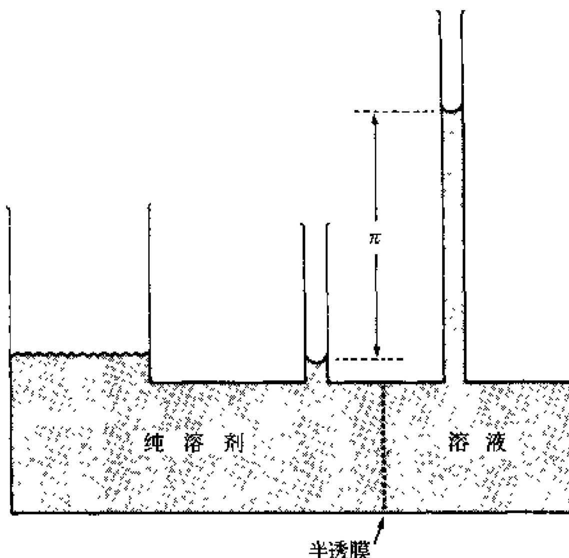


图 14－1　渗透压示意图

非电解质稀溶液的渗透压 π 与浓度的关系式在形式上和理想气体状态方程相似，可写成如下形式：

$$\pi=MRT$$

式中 M 是以 mol/L 表示的浓度，R 是摩尔气体常数(0.082 1 L·atm·K^{-1}·mol^{-1})，T 是温度(K)，π 的单位是 atm。

稀溶液定律的偏差

以上介绍的定律只适用于非电解质的稀溶液。对于电解质溶液，每种离子对稀溶液依数性的贡献，无法与溶质的有效质量摩尔浓度或体积摩尔浓度建立定量的联系。由于离子间存在着静电作用，将按电离式计算出的离子数目应用于各稀溶液定律，所得到的结果均比实测值大。

例3 浓度为0.100 mol/kg的KCl溶液的凝固点是−0.345 ℃。凝固点降低的实测值略低于理论计算值，

$$(1.86\ ℃\cdot kg/mol)\times(0.2\ mol/kg)=0.372\ ℃$$

理论计算结果是在假设K^+和Cl^-（0.1 mol K^++0.1 mol Cl^-）确实相互独立的前提下得到的。再如，浓度为0.100 mol/kg的$BaCl_2$溶液的实际凝固点为−0.470 ℃，此值稍低于计算值(1.86)×(0.3)=0.558 ℃。后者同样在假设各离子的质量摩尔浓度可简单加和(0.1 mol Ba^{2+}+0.2 mol Cl^-)的基础上获得。

对于任何不太浓的非电解质溶液或电解质溶液，一溶液在某稀溶液定律中的相对偏差（百分数）等于该稀溶液在另一个定律中的相对偏差。即

$$\frac{\Delta T_f-(\Delta T_f)^0}{(\Delta T_f)^0}=\frac{\Delta T_b-(\Delta T_b)^0}{(\Delta T_b)^0}=\frac{\Delta P-(\Delta P)^0}{(\Delta P)^0}=\frac{\pi-\pi^0}{\pi^0}$$

式中带上角标^{0}的量表示由稀溶液定律得到的计算值，不带上角标的量表示实测值。

气体在液体中的溶解度

恒温下，在一定体积的液体中所能溶解一种气体的质量（或摩尔数）正比于该气体在液体表面的分压。这就是Henry定律。

当有两种气体同时溶于某溶剂中，如果液面上两种气体的分压相等，那么，两种气体在溶剂中的溶解量相同。

分配定律

在一定温度下，当溶质在共存的两种不互溶液体间分配并达到平衡时，只要所形成的溶液的浓度不大，则溶质在两液相中的浓度之比为一常数。显然此处要求浓度单位一致（例如mol/L）。

例4 在室温下，碘分配到乙醚和水中，常数值约为200。即

$$\frac{碘在乙醚中的浓度}{碘在水中的浓度}=K=200$$

该浓度比值称为分配比或分配系数，等于碘在单位体积的两种溶剂中的溶解度之比。当然，碘在两溶剂中的浓度愈稀，则愈符合该定律。

习题解答

凝固点降低

14.1 已知纯樟脑的凝固点是178.4 ℃，摩尔凝固点降低常数K_f为40.0 ℃·kg/mol。今有1.50 g摩尔质量为125的化合物溶于35.0 g樟脑中，试计算此溶液的凝固点？

解 ☞ 首先计算溶液的质量摩尔浓度，

$$m=\frac{溶质的摩尔数}{溶剂的千克数}=\frac{(1.50/125)mol溶质}{\left(\frac{35}{1000}\right)kg溶剂}=0.343\ mol/kg$$

凝固点降低$=\Delta T_f=K_f m=(40.0\ ℃\cdot kg/mol)(0.343\ mol/kg)=13.7\ ℃$

溶液的凝固点=（纯溶剂的凝固点）$-\Delta T_f=178.4\ ℃-13.7\ ℃=164.7\ ℃$

14.2　4.50 g 非电解质溶液和 125 g 水配制成溶液，此溶液的凝固点是 -0.372 ℃。求算溶质的近似摩尔质量。

解 ☞　· 解法一

首先由凝固点降低公式计算质量摩尔浓度，

$$\Delta T_f = K_f m$$

$$0.372\ ℃ = (1.86\ ℃ \cdot \text{kg/mol})m$$

$$m = \frac{0.372\ ℃}{1.86\ ℃ \cdot \text{kg/mol}} = 0.200\ \text{mol/kg}$$

再由质量摩尔浓度计算溶质的摩尔数

$$n(\text{溶质}) = (0.200\ \text{mol 溶质/kg 溶剂})(0.125\ \text{kg 溶剂}) = 0.025\ \text{mol 溶质}$$

$$\text{摩尔质量} = \frac{4.50\ \text{g 溶剂}}{0.0250\ \text{mol 溶质}} = 180\ \text{g/mol}$$

· 解法二

将摩尔质量定义式代入凝固点降低公式中，

$$\Delta T_f = K_f m = K_f \times \frac{\text{溶质的质量(克)/溶质的}\ \mathscr{M}}{\text{溶剂的质量(千克)}}$$

式中，$\mathscr{M}$ 是摩尔质量。求解 $\mathscr{M}$：

$$\mathscr{M} = \left(\frac{K_f}{\Delta T_f}\right)\left(\frac{\text{溶质的质量(克)}}{\text{溶剂的质量(千克)}}\right) = \frac{(1.86)(4.50)}{(0.372)(0.125)} = 18[illegible]/\text{mol}$$

沸点升高

14.3　已知某非电解质溶质的摩尔质量为 58.0，大气压下纯水的沸点为 99.725 ℃。24.0 g 该溶质和 600 g 水配制成溶液，试计算此溶液的沸点？

解 ☞　$\text{质量摩尔浓度} = m = \frac{n(\text{溶质})}{\text{kg 溶剂的数量}} = \frac{(24.0/58.0)\text{mol 溶质}}{0.600\ \text{kg 溶剂}} = 0.6[illegible]\ \text{mol/kg}$

沸点升高 $= \Delta T_b = K_b m = (0.513\ ℃ \cdot \text{kg/mol})(0.690\ \text{mol/kg}) = 0.354\ ℃$

溶液的沸点 $=$ (纯水的沸点) $+ \Delta T_b = 99.725\ ℃ + 0.354\ ℃ = 100.079\ ℃$

14.4　3.75 g 难挥发溶质溶于 95 g 丙酮中，此溶液的沸点为 56.50 ℃　已知丙酮的沸点为 55.95 ℃，丙酮的摩尔沸点升高常数为 1.71 ℃ · kg/mol，试计算该溶质的近似摩尔质量？

解 ☞　· 解法一

由沸点升高公式计算质量摩尔浓度(m)，

$$\Delta T_b = K_b m$$

$$56.50 - 55.95 = 1.71\ m$$

解得 $m = 0.322$ mol 溶质/kg 溶剂。然后计算已知质量样品中溶质的摩尔数

$$n(\text{溶质}) = \left(0.322\ \frac{\text{mol 溶质}}{\text{kg 溶剂}}\right)(0.095\ \text{kg 溶剂}) = 0.030\ 6\ \text{mol 溶质}$$

$$\mathscr{M} = \frac{3.75\ \text{g 溶质}}{0.030\ 6\ \text{mol 溶质}} = 123\ \text{g/mol}$$

· 解法二

与例 14.2 同理得到如下表达式，

$$\mathscr{M} = \left(\frac{K_b}{\Delta T_b}\right)\left(\frac{\text{溶质的质量(克)}}{\text{溶剂的质量(千克)}}\right) = \frac{(1.71)(3.75)}{(0.55)(0.095)} = 123\ \text{g/mol}$$

蒸气压

14.5　已知 28 ℃时水的蒸气压为 28.35 torr。试计算此温度下 68 g 蔗糖和 1 000 g 水配制成的溶液的蒸气压？

解 ☞

$$C_{12}H_{22}O_{11}\ \text{的摩尔数} = \frac{68\ \text{g}}{342\ \text{g/mol}} = 0.20\ \text{mol}$$

$$H_2O\ \text{的摩尔数} = \frac{1\ 000\ \text{g}}{18.02\ \text{g/mol}} = 55.49\ \text{mol}$$

$$\text{总摩尔数}=0.20+55.49=55.69\ \text{mol}$$

$$C_{12}H_{22}O_{11}\ \text{摩尔分数}=\frac{0.20}{55.69}=0.0036$$

$$H_2O\ \text{摩尔分数}=\frac{55.49}{55.69}=0.9964$$

• 解法一

$$\begin{aligned}\text{溶液的蒸气压}&=(\text{纯溶剂的蒸气压})\times(\text{溶剂的摩尔分数})\\&=(28.35\ \text{torr})(0.9964)=28.25\ \text{torr}\end{aligned}$$

• 解法二

$$\begin{aligned}\text{蒸气压降低}=\Delta P&=(\text{纯溶剂的蒸气压})\times(\text{溶质的摩尔分数})\\&=(28.35\ \text{torr})(0.0036)=0.10\ \text{torr}\end{aligned}$$

$$\text{溶液的蒸气压}=(28.35-0.10)\ \text{torr}=28.25\ \text{torr}$$

14.6 已知 30 ℃时纯苯的蒸气压为 121.8 torr，摩尔质量为 78.1。今有 15.0 g 某难挥发溶质溶于 250 g 苯中，测得此溶液的蒸气压为 120.2 torr。试计算溶质的近似摩尔质量？

解 ☞　设溶质的摩尔质量为 $\mathscr{M}$，

$$\text{苯的摩尔数}=\frac{250\ \text{g}}{78.1\ \text{g/mol}}=3.20\ \text{mol}$$

$$\text{溶质的摩尔数}=\frac{15.0\ \text{g}}{\mathscr{M}}\ \text{mol}$$

$$\text{溶液的蒸气压}=(\text{纯溶剂的蒸气压})\times(\text{溶剂的摩尔分数})$$

$$120.2\ \text{torr}=(121.8\ \text{torr})\left[\frac{3.20\ \text{mol}}{(15.0/\mathscr{M})\text{mol}+3.20\ \text{mol}}\right]$$

或

$$120.2=(121.8)\left(\frac{3.20\mathscr{M}}{15.0+3.20\mathscr{M}}\right)$$

解得 $\mathscr{M}=350$。此题的计算精度由上式中(121.8－120.2)项所限定，结果只能精确到 1/16。

14.7 20 ℃时甲醇(CH_3OH)、乙醇(C_2H_5OH)的蒸气压分别为 94 torr 和 44 torr。由于两种化合物性质非常相似，它们形成的混合体系在全部组成范围内大致符合 Raoult 定律。今有 20 g CH_3OH 和 100 g C_2H_5OH 形成液体混合物，(a)试计算各组分的分压及溶液表面的总压？(b)试应用 Dalton 定律(第 5 章)计算气相组成？

解 ☞　两种液体形成的理想溶液，不区分溶质和溶液，所以 Raoult 定律适用于这种溶液的任何组分。因此，每种溶液的分压等于该液体纯态下的蒸气压乘以它在理想混合溶液中的摩尔分数。甲醇和乙醇的摩尔质量分别为 32、46，于是

$$CH_3OH\ \text{的分压}=(94\ \text{torr})\left(\frac{\frac{20}{32}\ \text{mol}\ CH_3OH}{\frac{20}{32}\ \text{mol}\ CH_3OH+\frac{100}{46}\ \text{mol}\ C_2H_5OH}\right)$$

$$=(94\ \text{torr})(0.22)=21\ \text{torr}$$

$$C_2H_5OH\ \text{的分压}=(44\ \text{torr})\left(\frac{\frac{100}{46}\ \text{mol}\ C_2H_5OH}{\frac{20}{32}\ \text{mol}\ CH_3OH+\frac{100}{46}\ \text{mol}\ C_2H_5OH}\right)$$

$$=(44\ \text{torr})(0.78)=34\ \text{torr}$$

由 Dalton 定律可知，气体混合物的总压是各组分的分压之和，故溶液的总压＝21 torr＋34 torr＝55 torr；而且，气体混合物中，各组分的摩尔分数等于各自的压强分数，即分压除以总压。

$$\text{气相中}\ CH_3OH\ \text{的摩尔分数}=\frac{CH_3OH\ \text{的分压}}{\text{总压}}=\frac{21\ \text{torr}}{55\ \text{torr}}=0.38$$

$$\text{气相中}\ C_2H_5OH\ \text{的摩尔分数}=\frac{C_2H_5OH\ \text{的分压}}{\text{总压}}=\frac{34\ \text{torr}}{55\ \text{torr}}=0.62$$

既然(理想)气体的摩尔分数等于体积分数，那么，我们也可以说 CH_3OH 的体积百分数为 38%。注意，在气相中易挥发的组分所占的比例比在液相的比例相对大，例如 CH_3OH 在气相、液相中的摩尔分数分别为 0.38 和 0.22。

渗透压

14.8 150 mL 水溶液含蔗糖($C_{12}H_{22}O_{11}$)1.75 g，试计算 17 ℃时此溶液的渗透压？

解 ☞

$$\text{摩尔浓度}=M=\frac{\text{溶质的摩尔数}}{\text{溶液的体积(L)}}$$

$$=\frac{1.75\ \text{g}/(342\ \text{g/mol})}{0.150\ \text{L}}=0.0341\ \text{mol/L}$$

渗透压 $=\pi=MRT$

$=(0.034\ 1\ \text{mol/L})(0.082\ 1\ \text{L}\cdot\text{atm}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(290\ \text{K})=0.$[illegible]$2\ \text{atm}$

14.9 将制得的聚丁烯溶于苯配成浓度为 0.20 g/100 mL 的稀溶液，并在 [illegible]5 ℃下测定其渗透压。当此溶液样品渗透过程达平衡时，液柱高度为 2.4 mm，试计算聚丁烯的摩尔质量？已知此溶液的密度为 0.88 g/cm³。

解 ☞　渗透压等于柱高为 2.4 mm 溶液产生的压强，由第 5 章的公式可知，

$$\pi=\text{高度}\times\text{密度}\times g=(2.4\times10^{-3}\ \text{m})(0.88\times10^{3}\ \text{kg/m}^3)(9.81\ \text{m/s}^2)=20.7\ \text{Pa}$$

然后再由渗透压公式求摩尔浓度，

$$M=\frac{\pi}{RT}=\frac{20.7\ \text{N/m}^2}{(8.314\ 5\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(298\ \text{K})}=8.3\times10^{-3}\ \text{mol/m}^3=[illegible]\times10^{-6}\ \text{mol/L}$$

溶液的质量浓度为 0.20 g/100 mL(或 2.0 g/L)，摩尔浓度为 8.3×10^{-6} mol/L

$$\text{摩尔质量}\ \mathscr{M}=\frac{2.0\ \text{g}}{8.3\times10^{-6}\ \text{mol}}=2.4\times10^{5}\ \text{g/mol}$$

14.10 已知尿素水溶液的凝固点为−0.52 ℃，试计算此溶液 37 ℃时的渗透压？假定摩尔浓度和质量摩尔浓度在数值上相等。

解 ☞　溶液的浓度可以通过凝固点降低计算质量摩尔浓度

$$m=\frac{\Delta T_f}{K_f}=\frac{0.52\ ℃}{1.86\ ℃\cdot\text{kg/mol}}=0.280\ \text{mol/kg}$$

对于稀溶液，假定质量摩尔浓度等于摩尔浓度对计算没有太大影响(见习题 12.58 中的关系式，当 $d\approx1\ \text{g/cm}^3$ 和 $\mathscr{M}\ll1\ 000/m$ 时，$M\approx m$，尿素的摩尔质量为 60)。因此在渗透压公式中，摩尔浓度为 0.280 mol/L。

$$\pi=MRT=(0.280\ \text{mol/L})(0.082\ \text{L}\cdot\text{atm}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(310\ \text{K})=7.1\ \text{atm}$$

气体在液体中的溶解度

14.11 在温度为 20 ℃，总压为 760 torr 时，1 L 水可溶解 0.043 g 纯氧气和 0.019 g 纯氮气。假定干燥空气由 20 %(体积百分数)氧气和 80 %氮气组成，试计算此条件下，1 L 水中可溶解多少克氧气和氮气？

解 ☞　气体的溶解度，即气体和液体形成的溶液的浓度，关系式为

$$\text{Y 的溶解度}=k_H(\text{Y})\times P(\text{Y})$$

总的来说，混合气体(空气就是一个常见的例子)中，任一气体在溶液中的溶解度与该气体的分压成正比，比例常数 k_H 称为 Henry 常数(某些教材把 $1/k_H$ 定义为 Henry 常数)。由已知数据计算 k_H，注意纯氧气在总压为 760 torr 时和水达到平衡。

$$P(O_2)=(760\ \text{torr})-(\text{水的蒸气压})$$
$$=(760\ \text{torr})-\text{v. p.}$$

然后代入数据，

$$k_H(O_2)=\frac{O_2\ \text{的溶解度}}{P(O_2)}=\frac{0.043\ \text{g/L}}{760\ \text{torr}-\text{v. p.}}$$

$$k_H(N_2)=\frac{N_2\ \text{的溶解度}}{P(N_2)}=\frac{0.019\ \text{g/L}}{760\ \text{torr}-\text{v. p.}}$$

当水面上空气总压力为 760 torr 时，

$$P(O_2)=(0.20)(760\ \text{torr}-\text{v. p.})$$
$$P(N_2)=(0.80)(760\ \text{torr}-\text{v. p.})$$

因此，

$$空气中O_2的溶解度=k_H(O_2)\times P(O_2)$$

$$\left(\frac{0.043\ g/L}{760\ torr-v.p.}\right)(0.20)(760\ torr-v.p.)=0.0086\ g/L$$

同理，空气中 N_2 的溶解度为(0.80)(0.019 g/L)=0.015 g/L

14.12 由 70 %(体积百分数)氢气和 30 %氧气组成的混合气体，在 20 ℃，2.5 atm(不含水压)时，溶于水形成饱和溶液。已知每升水中含氢 31.5 cm^3(S. T. P)。试计算 20 ℃、氢气分压为 1 atm 时，氢气的溶解度(换算为 S. T. P)。

解☞ 由于气体在 S. T. P 条件下的体积正比于它的质量，因此，已溶解的气体的体积(换算为 S. T. P条件下的体积)正比于气体的分压。

$$氢气的分压=(0.70)(2.5\ atm)=1.75\ atm$$

$$20\ ℃、1\ atm时，H_2的溶解度=\left(\frac{1.00\ atm}{1.75\ atm}\right)(31.5\ cm^3/L)=18.0\ cm^3(S.T.P)/L$$

分配定律：萃取

14.13 (a)在 25 mL 碘的水溶液中含有碘 2 mg，将它和 5 mLCCl_4 放在一起摇荡，静置分层。假定碘在单位体积 CCl_4 中的溶解度是它在水中的 85 倍，并且认为两溶液均为稀溶液，试计算水层中碘的残留量？(b)如果用 5 cm^3 新的 CCl_4 对水层第二次萃取，试计算第二次萃取后水层中碘的残留量？

解☞ (a) 设　　x=平衡时 H_2O 层中碘的毫克数

$2-x$=平衡时 CCl_4 层中碘的毫克数

碘在水中的浓度为 $x/25$(mg/mL 水)，碘在 CCl_4 中的浓度为$(2-x)/5$(mg/mL CCl_4)。因此，

$$\frac{I_2在CCl_4中的浓度}{I_2在H_2O中的浓度}=\frac{85}{1}\quad 或\quad \frac{(2-x)/5}{x/25}=\frac{85}{1}\quad 或\quad \frac{2-x}{x}=17$$

解得，$x=0.11$ mg 碘

应注意本题中，分子和分母中浓度单位必须保持一致。对于这类题，使用 mg/mL 浓度单位最方便。

(b) 设　　y=第二次萃取后 H_2O 层中碘的毫克数

$0.11-y$=第二次萃取后 CCl_4 层中碘的毫克数

碘在水中的浓度为 $y/25$(mg/mL 水)，碘在 CCl_4 中的浓度为$(0.11-y)/5$(mg/mL CCl_4)。因此，

$$\frac{I_2在CCl_4中的浓度}{I_2在H_2O的浓度}=\frac{85}{1}\quad 或\quad \frac{(0.11-y)/5}{y/25}=\frac{85}{1}\quad 或\quad \frac{0.11-y}{y}=17$$

解得，$y=0.0061$ mg 碘

补 充 习 题

14.14 6.35 g 非电解质溶于 500 g 水中，此溶液的凝固点为−0.465 ℃。试计算溶质的摩尔质量？

解☞ 50.8

14.15 3.24 g 难挥发非电解质和 200 g 水配制成溶液，1 atm 下此溶液的沸点为 100.130 ℃。试计算溶质的摩尔质量？

解☞ 63.9

14.16 30.0 g 蔗糖(摩尔质量为 342)溶于 150 g 水中，试计算 1 atm 下此溶液的凝固点和沸点？

解☞ −1.09 ℃、100.300 ℃

14.17 如果甘油 $C_3H_5(OH)_3$ 和甲醇 CH_3OH 价格相同，哪种用于配制汽车散热器防冻剂更经济？

解☞ 甲醇

14.18 至少需加入多少克乙醇(C_2H_5OH)，1 L 水的冰点才不会高于−4 ℉？

解☞ 495 g

14.19 化学家通过已知凝固点为30.16 ℃的纯溶剂确定某未知化合物的摩尔质量。若将0.617 g纯对二氯苯($C_6H_4Cl_2$)溶于10.00 g溶剂中，溶液的冰点为27.81 ℃；若将0.526 g未知化合物和10.00 g溶剂配制成溶液，其冰点为26.47 ℃。计算未知化合物的摩尔质量？

解 ☞　79.8

14.20 试计算浓度为10 %(质量百分数)的甲醇水溶液的凝固点？

解 ☞　−6.5 ℃

14.21 已知乙醚的摩尔沸点升高常数为2.11 ℃·kg/mol。10.6 g难挥发溶质溶于乙醚中，其沸点上升0.284 ℃。试计算溶质的摩尔质量？

解 ☞　106

14.22 样品萘的凝固点为80.6 ℃，0.512 g某物质溶于7.03 g萘中，此溶液的凝固点为75.2 ℃。已知萘的摩尔凝固点降低常数为6.80 ℃·kg/mol，试计算溶质的摩尔质量？

解 ☞　92

14.23 纯苯的凝固点为5.45 ℃。7.24 g $C_2Cl_4H_2$ 和115.3 g苯配制成溶液，此溶液的凝固点为3.55 ℃。试计算苯的摩尔凝固点降低常数？

解 ☞　5.08 ℃·kg/mol

14.24 试计算浓度为46.0 g/L的甘油($C_3H_8O_3$)水溶液0 ℃时的渗透压？

解 ☞　11.2 atm

14.25 螃蟹血蓝蛋白是一种有色蛋白质，它是从蟹肉中提取出来的。将0.750 g此蛋白质溶于125 mL水中，此溶液在4 ℃时的渗透压使液柱上升2.6 mm。溶液的密度为1.00 g/mL。试计算该蛋白质的摩尔质量？

解 ☞　5.4×10^5

14.26 已知37 ℃时人体血液的渗透压为7.65 atm。问需加入多少克葡萄糖$C_6H_{12}O_6$才能确保1 L静脉注射液的渗透压和血的渗透压相同？

解 ☞　54.2 g/L

14.27 已知26 ℃时纯水的蒸气压为25.21 torr。20.0 g葡萄糖溶于70 g水形成溶液。计算此溶液的蒸气压？

解 ☞　24.51 torr

14.28 已知25 ℃时纯水的蒸气压为23.76 torr。5.40 g难挥发物质和90 g水配制成溶液，该溶液的蒸气压为23.32 torr。计算溶质的摩尔质量？

解 ☞　57

14.29 溴代乙烯($C_2H_4Br_2$)和1,2-二溴丙烷($C_3H_6Br_2$)在整个组成范围内均可形成理想溶液。已知85 ℃时，两纯液体的蒸气压分别为173 torr和127 torr。(a)10.0 g溴代乙烯溶于80.0 g 1,2-二溴丙烷中，计算85 ℃时该溶液中各组分的分压及总压？(b)计算气液平衡时，气相中溴代乙烯的摩尔分数？(c)若85 ℃气液平衡时气相中两组分的摩尔比为50∶50，计算液相中溴代乙烯的摩尔分数？

解 ☞　(a)溴代乙烯：20.5 torr，1,2-二溴丙烷：112 torr，总压132 torr；(b)0.155；(c)0.42

14.30 某有机化合物经燃烧分析得知含38.7 %C、9.7 %H和51.6 % O。将1.00 g该有机化合物样品溶于10.00 g水，所得溶液的凝固点为−2.94 ℃。求该化合物的分子式？

解 ☞　$C_2H_6O_2$

14.31 质量摩尔浓度为0.100 mol/kg的$NaClO_3$溶液−0.343 3 ℃开始结冰。试计算在标准大气压下，该溶液的沸点？对于质量摩尔浓度为0.001 mol/kg的$NaClO_3$溶液由于离子间距离较大，因而离子间的电作用力非常小，可以忽略。试计算该稀溶液的冰点？

解 ☞　100.095 ℃，−0.003 7 ℃

14.32 采用等温蒸馏法测定新合成有机化合物的摩尔质量。首先在敞口的并已做体积校准的小瓶中配制两种溶液，两瓶中的溶剂相同、等量，一瓶中的溶质为9.3 mg新化合物，另一瓶中的溶质为13.2 mg偶氮苯。两小瓶并排置于密闭的大容器中。三天后，达到平衡，一瓶中的溶剂蒸发到另一瓶中直到两瓶

中溶剂的分压相等。平衡后，溶剂、溶质停止蒸馏。溶液的体积可从小瓶上的校准刻度读出。含新化合物的溶液体积为 1.72 cm^3，偶氮苯溶液的体积为 1.02 cm^3。假定两种溶质均为难挥发物质，而且溶液中溶质的质量与溶液的体积成正比，试求算新化合物的摩尔质量？

解 ☞　76

14.33　将 3.46 g 化合物 X 和 160 g 苯配制成溶液，试计算该溶液的凝固点？如果将纯化合物 X 在 116 ℃和 773 torr 条件下蒸发，其密度为 3.27 g/L。已知纯苯的凝固点为 5.45 ℃、K_f 为 5.12 ℃ · kg/mol。

解 ☞　4.37 ℃

14.34　在某些化工过程中，需要检测苯是否被甲苯污染。试问用什么精度的温度计方能通过测量溶液凝固点来检测出苯中含有 0.10 %(质量百分比浓度)的甲苯(参考习题 14.33 有关数据)？

解 ☞　凝固点降低 0.056 ℃。温度计的分度值不能大于 0.1 ℃(0.01 ℃更好)。这种温度计很常见。

14.35　如果把上题改为是测定苯在 25 ℃时的蒸气压，试比较这两种方法？已知苯和甲苯形成理想溶液，并且 25 ℃时，苯和甲苯的蒸气压约为 95 torr 和 30 torr。

解 ☞　当苯中加入 0.10 %甲苯时，溶液的总压降低 0.06 torr(0.06 mmHg 柱)。需要用显微镜来观察这种变化。更为不利的是，由于苯的压强随温度升高而升高，变化率为 3 torr/℃，把样品温度控制在±0.01 ℃内也是很困难的。

14.36　反渗透法是咸水淡化制取饮用水的一种方法，即把高于渗透压的压强加在咸水液面上，在半透膜的另一侧流出饮用水。根据这个原则，试问在 25 ℃时从海水中提取饮用水需要多大压强？假设海水的密度为 1.021 g/cm³，含有 3.00 %的 NaCl 并完全离子化。答案请分别用 atm、kPa 和 psi 表示(其中 psi 为 lbf/in^2，1 psi＝0.068 atm＝0.070 kg/cm^2，以下同)。

解 ☞　25.6 atm，2.59×10^3 kPa，376 psi

14.37　20 ℃时，分压为 1.00 atm、体积为 18 cm^3(S. T. P)的氮气溶于 1 L 水中。如果某混合气体含氮气 68.5 %(体积百分数)，20 ℃时它在水面的总压为 1 400 torr(水的蒸气压不含在内)，试计算水中氮气的溶解量(换算为 S. T. P)？

解 ☞　23 cm^3

14.38　1 L CO_2 气体，在 15 ℃、1.00 atm 时溶于等温的 1 L 水中，此时 CO_2 的压力是 1 atm。如果在该温度下，在液面上方 CO_2 的分压为 150 torr，计算溶液中 CO_2 的摩尔浓度？

解 ☞　0.008 3 M

14.39　(a)特定温度下，碘在单位体积乙醚中的溶解度是它在单位体积水中的 200 倍。2.0 mg 碘溶于 30 mL 水形成水溶液，此溶液和 30 mL 乙醚一起振摇，水和乙醚分层。试计算水层中碘的质量？(b)如果仅使用 3 mL 乙醚，计算水层中碘的质量？(c)若按(b)萃取后，再用 3 mL 乙醚第二次萃取，计算水层中碘的质量。(d)试问哪种方法更有效，是一次大量萃取还是少量多次萃取？

解 ☞　(a)0.010 mg；(b)0.095 mg；(c)0.004 5 mg；(d) 少量多次萃取

14.40　硬脂酸在单位体积正庚烷中的溶解度和它在单位体积 97.5 %乙酸中的溶解度的比值为 4.95。问若要使 10 mL 硬脂酸的 97.5 %乙酸溶液中硬脂酸的残留量低于初值的 0.5 %，最少需要用 10 mL 庚烷萃取多少次。

解 ☞　3 次

14.41　通常采用萃取法提纯盘尼西林。盘尼西林 G 在异丙醚和磷酸盐水溶液介质间的分配系数为 0.[illegible](在醚中溶解度低)。盘尼西林 F 的相应值为 0.68。盘尼西林 G 制剂中混有 10.0 %的盘尼西林 F 杂质。(a)如果该制剂的磷酸盐水溶液用等量的异丙醚萃取，计算一次萃取后，水相中盘尼西林 G 的回收率及杂质的百分数？(b)用等量异丙醚二次萃取，再计算这两个量？

解 ☞　(a)回收率 75 %，杂质 8.1 %；(b) 回收率 56 %，杂质 6.6 %

第15章　有机化学和生物化学

引言

在碳元素组成的化合物中只有少数属于无机物，其余均为有机物。当初把“有机物”误解为存在于或衍生自生命有机体的那些物质。当时，在化学上“有机的”与“有生命的”是同义词，而“无机的”与“无生命的”是同义词。自从1824年德国化学家Wöhler在实验室里合成出了尿素，有机物这个术语的原来含义就不再适用了。现在我们知道大多数有机化合物不仅能由有生命的动植物天然合成，也可在实验室中采用与生物化学毫无关系的合成路线制得。而且当今化学家合成出来的许多新有机化合物并不存在于或衍生自生命有机体。

本章所论及的化学原理对无机化学、有机化学和生物化学都是适用的。之所以把有机化学内容自成一章，除了它涉及许多极为重要的化学反应外，主要是由于有机化合物的种类繁多，现在已知的有机化合物多达一百万种以上，而且其命名法也较为特殊。生物化学内容是通过实例的形式加以介绍的。

命名

由于邻近的碳原子相互间很容易形成化学键，一个普通的有机化合物分子通常含有很多原子，因此有机化合物的命名不仅要体现出碳原子的数目，而且还应表明碳链之间的连接方式。让我们先从碳氢化合物开始。没有不饱和键（双键或叁键）的碳氢化合物称为烷烃。为了满足第9章介绍的成键规则，所有链烷烃（即不含环状结构的烷烃）经验式和通式为C_nH_{2n+2}。有机化合物的名称应该明确地反映出碳原子的数目，例如甲烷、乙烷、丙烷和丁烷等所含有的碳原子数分别为1个、2个、3个和4个。通常其他元素的原子的数目也应包含在其中。在环状化合物中有一个碳环就从组成通式中减少2个氢原子；同样，有1个双键（称为烯烃）也减少2个氢原子，有1个三键（称为炔烃）减少4个氢原子。

在最早使用的习惯命名法中，就是根据碳原子数目来命名的，例如“丁烷”就表示组成为C_4H_{10}的有机化合物。后缀“烷”表示烷烃。对于异构体，冠以不同的形容词以示区别。例如丁烷有两个异构体，直链叫做正丁烷，带支链的叫做异丁烷。再如戊烷的三个异构体中，除正戊烷外，带有一个支链的叫做异戊烷，带有两个支链的叫做新戊烷。显然，习惯命名法不能准确地反映出分子结构，而且对于碳原子超过五个以上的烷烃来说，因异构体增多而难以适用。

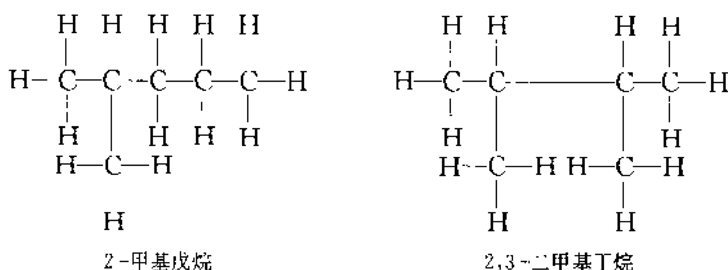
目前最常用的命名法是国际纯粹与应用化学联合会（简称IUPAC）制订的系统命名法。命名规则如下：

(1)链烷烃分子内碳原子数目在10以内用天干表示；在10以外用汉字数字表示。例如丙烷[$CH_3CH_2CH_3$]和十二烷[$CH_3(CH_2)_{10}CH_3$]等等。

(2)对于带支链的烷烃，将构造式中最长的碳链选作母体称为某烷，把其余的碳链作为支链，看作是母体的取代基，称为某基某烷。每个支链由一个前缀和一个阿拉伯数字命名，前缀指示出支链上的碳原子数目，数字表示支链在母体上所处的位置（从最接近取代基的一端开始编号）。

例1　在IUPAC命名法制订之前，下面两个化合物都被称为己烷。请给出它们的IUPAC名称？

解：

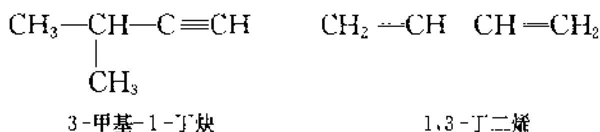


2-甲基戊烷　　　　2,3-二甲基丁烷

(3)在给烯烃或炔烃命名时，将烷烃中的“某烷”分别改换成“某烯”或“某炔”。并在“某烯”或“某炔”前冠以表示官能团位置的阿拉伯数字(以双键或叁键碳原子中编号较小的数字标明)。

例 2　请给出下列碳氢化合物的 IUPAC 名称？注意：为了简便起见，构造式中省略了碳氢键。

解：



3-甲基-1-丁炔　　　　1,3-丁二烯

(4)通常把具有环状碳骨架结构的有机化合物分为脂环烃和芳烃两类。脂环烃的命名是以碳环作为母体，环上的侧链作为取代基。碳环母体的命名是在同碳直链脂肪烃的名称之前加一个“环”字。芳烃是含有苯环的有机化合物，由于芳环的特有结构，使芳烃具有较为特殊的性质，自成一类有机化合物，称为“芳香族”化合物。与芳香族化合物对应的是“脂肪族”化合物。关于含有杂原子(即碳氢以外的元素)的有机化合物的命名将在官能团一节中介绍。

异构现象

与第 9 章所给出的概念和定义一样，异构体是指实验式相同而分子结构相异因而其性质也各异的不同化合物。分为：(a)构造异构；(b)几何异构；(c)旋光异构。

构造异构现象是由分子中的各原子的连接顺序不同而引起的。如例 1 中的两种化合物就是构造异构体。IUPAC 命名法可以很容易地把各异构体区分开来。

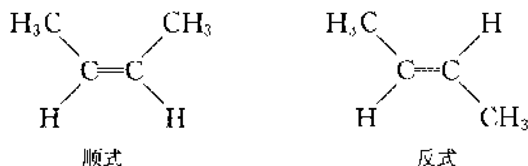
几何异构体的分子空间构型是不同的，通常是由于存在着双键或碳环使得分子结构的某一关键部位被严格固定起来而不能旋转所引起的。在简单的情况中，可在相应化合物名称前冠以“顺-”或“反-”来区分几何异构体。两个相同基团处于双键同侧的叫顺式(*cis-*)，反之叫反式(*trans-*)。

旋光异构体总是成对出现的，它们互为镜像而不能重叠。在大多数实例中，旋光异构体是由于存在着与四个不同原子或基团相连的碳原子而引起的。这样的碳原子称为手性碳原子。两个旋光异构体可以用其名称前冠以“右旋-”或“左旋-”加以区别。如果化合物的溶液使偏振光右旋，使用“右旋-”，如果是左旋使用“左旋-”，并分别用缩写符号 D 和 L 表示。现在广泛采用的是 R 和 S 标记法。

例 3　(a)写出 2-丁烯的几何异构体？(b)写出 1-溴-1-氯乙烷的旋光异构体？

解：

(a)若选纸面作为平面，双键使得除了两端的 6 个氢原子外的所有原子都被限制在这个平面上。



顺式　　　　反式

(b)如果将两个碳和溴表示在纸面上,那么氯和氢原子分别处于纸面的两侧,它们跟碳形成的键与其他原子跟碳形成的键构成约 109°的键角,氯在上边,氢在下边。



官能团

烷烃的化学性质较为稳定,是一类不活泼的有机化合物。但如果引入不饱和键或一些其他种类的原子,就会具有特殊的性质和特征反应。这些性质几乎与分子其余部分的碳原子数目和排列无关,仅与这部分原子、原子团或特征结构有关。这种能反映有机化合物特殊性质的原子或原子团称为官能团。含有相同官能团的有机化合物都具有类似的性质,所以按官能团分类将为研究数目庞大的有机化合物提供更为方便和系统的方法。表 15-1 给出了一些较重要的官能团,并举例说明它们的 IUPAC 命名。

在给醛、酸和酯命名时,若主链仅含有一个或两个碳原子,则通常是直接使用"甲"或"乙"做前缀。例如"甲醛"和"乙酸"等等。这种习惯用法比严格的 IUPAC 命名法更为常用。不使用 IUPAC 命名规则的事例往往是那些极为常见的有机化合物,幸运的是它们很少被误解。

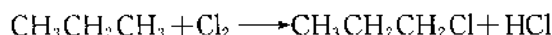
表 15-1　重要的官能团

结构	官能团名称	实例	实例的名称
—C=C—	烯烃,双键	$CH_3CH=CHCH_3$	2-丁烯
—C≡C—	炔烃,叁键	$CH_3-C\equiv CH$	1-丙炔
—C—X X=F,Cl,Br,I	卤代烃	$CH_3CH(F)CH_3$	2-氟丙烷
—C—OH	醇,羟基	CH_3OH	甲醇
—C(=O)—H	醛	CH_3CHO	乙醛
—C(=O)—OH	羧酸	$CH_3CH(CH_3)COOH$	2-甲基丙酸
—C—C(=O)—C—	酮	$CH_3CH_2CH_2C(=O)CH_3$	2-戊酮
—C—O—C—	醚	$CH_3OCH_2CH_3$	甲乙醚
—C—N(H)—H	胺	$CH_3CH_2NH_2$	乙胺
—C(=O)—NH₂	酰胺	$CH_3CH_2CONH_2$	丙酰胺
—C—C(=O)—O—C—	酯	$CH_3CH_2CH_2C(=O)-O-CH_2CH_3$	丁酸乙酯

性质与反应

烷烃

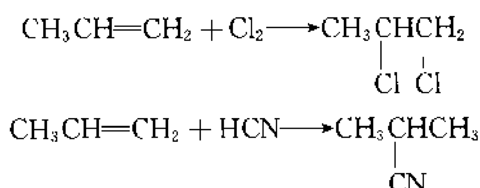
烷烃是无色、不溶于水的化合物。简单的烷烃(即低碳烷烃)具有相当低的沸点,通常被用作燃料。烷烃在燃烧反应中生成 CO_2 和 H_2O,当氧气不充分时产物中还有部分 CO。烷烃与卤素可以发生取代反应,反应条件可以被控制,使得一个卤素原子恰好取代一个氢,而且碳链不会被断裂。



$$CH_3CH_2CH_3 + Cl_2 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2Cl + HCl$$

烯烃

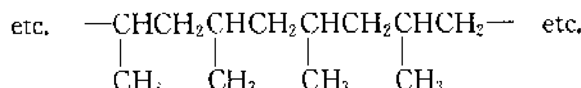
烯烃的物理性质与烷烃相似,也是易燃烧的。然而它们与卤素发生加成反应的可能性要比发生取代反应的可能性大得多。它们能与很多化合物发生加成反应。



$$CH_3CH{=}CH_2 + Cl_2 \longrightarrow CH_3\underset{Cl}{CH}\underset{Cl}{CH_2}$$

$$CH_3CH{=}CH_2 + HCN \longrightarrow CH_3\underset{CN}{CH}CH_3$$

对于烯烃,加成聚合是一类极为重要的反应,尤其是在塑料工业中。在加成聚合过程中,烯烃通过双键断裂而相互加成形成长链高聚物。例如以丙烯 $CH_3CH{=}CH_2$ 为原料的加成聚合反应:



$$\text{etc.}\quad -\underset{CH_3}{CH}CH_2\underset{CH_3}{CH}CH_2\underset{CH_3}{CH}CH_2\underset{CH_3}{CH}CH_2- \quad \text{etc.}$$

卤代烃

卤代烃不溶于水,其沸点比相应的烃的沸点要高。卤代烃可直接用作溶剂(如四氯化碳)和清洗剂,也可用作合成树脂和橡胶的单体。氯代烃中卤素原子的活性相当大,易被 OH^-(使用 NaOH)或其他原子团所取代,因此它们也是合成其他化合物的重要原料。

醇

醇是一种具有令人愉快的气味的液体。醇的沸点比相应的烷烃的沸点高得多,主要是由于醇分子相互间能通过氢键缔合起来。低级醇易溶于水,是因为醇分子与水分子间也可形成氢键。缩合反应是指两个或两个以上有机分子相互作用以共价键结合成一个大分子,并常伴有失去小分子(如水、氯化氢、醇等)。与醇有关的两个重要的缩合反应是:(a)同另一个醇反应生成醚;(b)同一个酸反应生成酯。酯与水反应生成一个醇和一个酸的过程叫做水解,它是酯化反应(即形成酯的缩合反应)的逆反应。如果这个酯恰好是天然油脂(如动植物油脂),则这个过程就称为皂化,因为它的产物是肥皂(高级脂肪酸盐)。包括缩合和水解在内的许多有机反应都在很大程度上受反应条件的影响,如酸度、温度或是否存在催化剂等。在表 15-1 中给出的醇的实例是甲醇。其中 CH_3—称为甲基。类似地,任何一个烷烃失去一个氢原子后剩余部分都称为烷基。虽然烷基本身并不是一个化合物,但在包括卤代烃、醇和醚等的大量有机化合物中都有它的踪影。

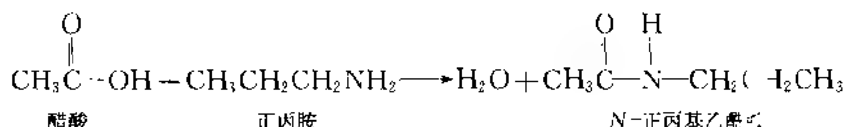
醛和酮

醛和酮的沸点比相应的醇的沸点低得多,而且难溶于水。在所有的实例中,无论是醇、醛、酮,还是酸,水溶性均随碳原子数目增加而降低。

通常可以把醇看作是烃类氧化的第一步产物，从总的结果上看，是在C和H之间插入第一个氧原子。在伯醇和仲醇中，与羟基直接相连的碳原子上都连有氢原子，这些氢原子因受到羟基的影响而比较活泼，易被氧化。因此，在第二步氧化中，氧倾向于插入到相同的碳上，并同时脱去一个水分子，即伯醇氧化得到醛，仲醇氧化得到酮。在第三步中，把最后一个氧原子插入到羰基的碳上，使醛变为羧酸。

羧酸

低级羧酸（甲酸至丁酸）易溶于水。它们在水中发生轻微的电离（一般为百分之几，取决于酸的浓度），并发生典型的酸碱反应。除了能与醇发生缩合反应外，酸还能与氨或胺缩合形成酰胺。



固体的羧酸盐是强电解质，在水溶液中完全电离。脂肪酸盐（即来自油脂的水解）就是肥皂。

胺和酰胺

胺可以认为是氨分子中的一个或多个氢原子被有机基团（如烷基）取代后的衍生物。表15－1中所给出的是伯胺。若是两个或三个氢原子被取代则分别称为仲胺和叔胺。胺微溶于水。在水中像氨一样，氮原子上的未共用电子对能结合一个质子，使水溶液呈现碱性。

一个羧酸与一个氨或胺缩合形成酰胺。表15－1中给出的酰胺是由丙酸与氨缩合而得到的。在前面提到的例子中是醋酸与伯胺的缩合反应。氨基酸是一类极为重要的生化分子。多个氨基酸分子通过氨基和羧基之间脱水缩合形成蛋白质分子。连接氨基酸单元的酰胺键有一个特殊的名称，叫做“肽键”。

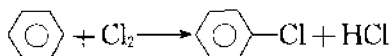
醚和酯

醇与浓硫酸在适当的条件下加热，发生两分子醇脱水反应而形成醚。大家所熟知的乙醚就是由乙醇脱水而制得，在外科手术中常被用作麻醉剂。混醚（如甲乙醚）由两个不同的醇发生缩合反应而制得。醚是理想的有机溶剂，仅微溶于水。

正如在醇中已经介绍的，酯是醇与羧酸缩合的产物。酯也是理想的有机溶剂，不溶于水。自然界中发现的许多酯都有香甜气味。乙酸戊酯就是香蕉油的香味成分。天然油脂是由丙三醇（甘油）与称为脂肪酸的长链羧酸所形成的酯。

芳香族化合物

苯及含有苯环的化合物称为芳香族化合物。芳香族化合物同其相对应的脂肪族化合物相比有一些特殊的化学性质。例如，羟基直接连在芳环上的化合物称为酚，酚的酸性要比醇的酸性强得多（尽管比羧酸的酸性弱）；芳环上三个双键很稳定，不易加成和氧化，截然不同于一般的不饱和烃类；在避光条件下苯与氯气加热，将发生取代反应而不是加成反应。

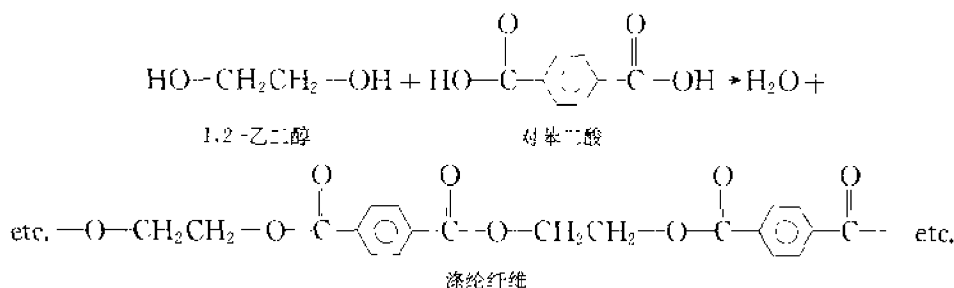


与芳环连接的脂肪族侧链上的官能团具有典型的脂肪族化合物的行为。

多官能团分子

在许多有机化合物分子中往往不只含有一个官能团（或者相同，或者不同）。这种多官能团的分子容易发生缩合反应而导致聚合物的形成，正如前面提到的氨基酸形成蛋白质的反应

一样。另一个例子是合成聚酯纤维：



涤纶纤维

生物化学

生物化学与非生物化学的区别在于以下几个方面：

1. 生物分子可以很大，但不同于合成的聚合物，在生物高分子中单体组分的数目和连接次序通常是固定不变的，并具有一个固定的空间结构。

2. 生物分子的分类主要基于它的结构，也基于活细胞的功能。

3. 通常生化反应需要在适中的温度条件下进行；并需要酶作为催化剂，它是一种极为敏感的催化剂；某些偶合反应放出的热量将作为生化反应的驱动力。

4. 生物大分子遍及整个动植物体内。天然存在的具有某种生物功能的一类生物分子在结构上几乎没有不同之处。

生物分子主要分为：(a)蛋白质；(b)碳水化合物；(c)脂肪；(d)核酸。四大类的结构和功能简述如下：

(a)正如前面所述，蛋白质是由多种氨基酸通过肽键结合而成的高分子化合物。它是生物体的一种主要组成物质，也是生命活动的基础。例如具有良好选择性和催化活性的酶就是一种蛋白质，它可能含有一个金属原子起决定作用的辅基。许多蛋白质都具有特殊的功能，例如血红蛋白和肌红蛋白担负着输氧的生理功能。

(b)最简单的碳水化合物是糖类。常见的单糖是含有4～6个碳原子的多羟基醛或酮。它们的聚合材料既有做燃料的功能，也有做骨架构造材料的功能。植物中的淀粉和纤维素就是一种糖的聚合物，其结构骨架是靠醚键连接而成。它们是构成植物骨架和细胞的主要成分，同时也起到储存能量的作用。

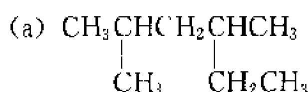
(c)脂肪是由甘油与脂肪酸形成的酯。习惯上把常温为液态的叫做油，固态或半固态的叫做脂。油的主要成分是高级不饱和脂肪酸的甘油酯，而脂的主要成分是高级饱和脂肪酸的甘油酯。植物中的许多脂肪是不饱和的(即含有双键)，呈液态，因此被称为油。脂肪也具有做燃料的功能，但它是为了能量的长期储备，而不同于糖类在短期内就将其能量释放掉。脂不溶于水，可溶于醚中。例如，胆固醇和某些细胞膜等材料都属于脂类。

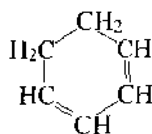
(d)核酸是由糖类与磷酸通过酯键连接成的链状高聚物。这些糖含有称为嘌呤或嘧啶碱基的侧链。在核酸分子中碱基的准确排列次序构成了单一生命有机体的基因代码。核酸分子在蛋白质的生物合成过程中指导氨基酸的排列顺序，也是自我复制。

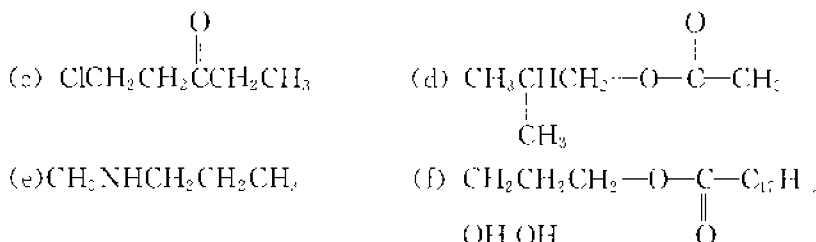
习 题 解 答

命名

15.1 按照IUPAC规则命名下列化合物：

(a) 

(b) 



解 ☞　(a)不要被结构的书写形式搞错，最长的碳链是由6个碳组成的。碳链编号应从左端开始，以使取代基的位置序号最小：2,4-二甲基己烷。

(b)碳环的编号应遵循位置序号之和为最小的原则：1,3-环己二烯。

(c)氯基被作为前缀，羰基被作为后缀：1-氯-3-戊酮。

(d)此化合物是一个酯。此题烷氧基写在左侧，在写法上与表15-1中的不同，但无论哪种书写形式命名都是一样的，称为某酸某酯：乙酸-2-甲基丙酯，俗称：乙酸异丁基酯。

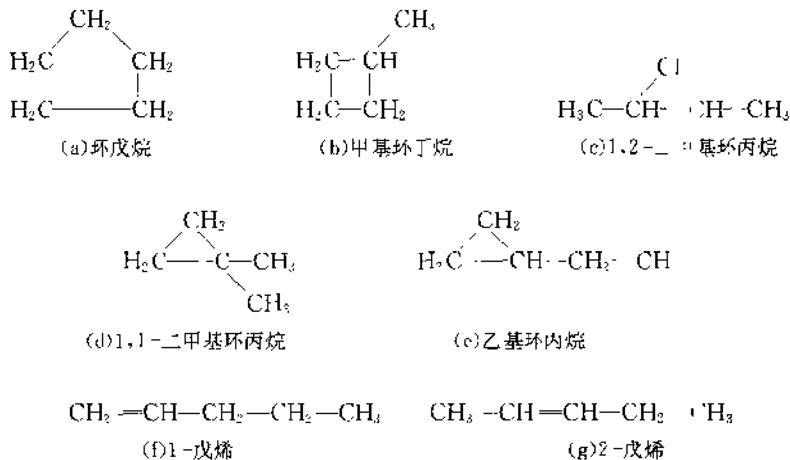
(e)此化合物是一个仲胺：甲基正丙基胺。

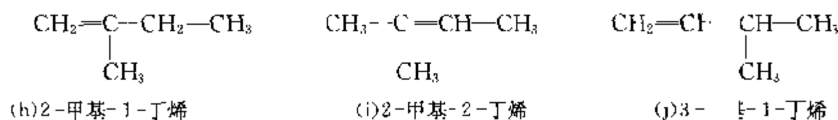
(f)脂肪酸有特殊的名称，饱和的C_{18}酸称为硬质酸。此化合物为：硬脂酸2,3-二羟基丙酯。生成酯的醇是丙三醇，由于仅有一个羟基被酯化，所以这类酯被称为单酸甘油酯。此化合物还称为：1-单硬脂酸甘油酯。它在食品加工中作为乳化剂。

异构现象

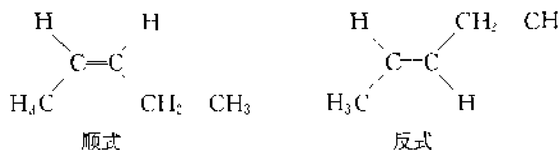
15.2　写出所有分子式为C_5H_{10}的异构体？并给出IUPAC名称。

解 ☞　根据分子式首先考虑所有可能的构造异构体，环状结构将是饱和的，开链结构将含有一个双键。





再考虑顺反异构体。在烯烃中惟独(g)存在顺反异构现象：



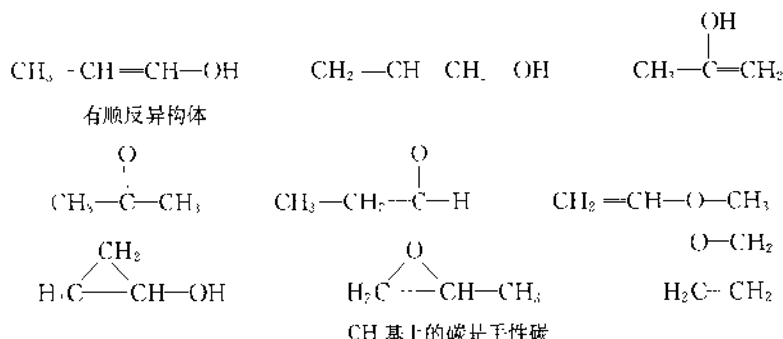
在(c)中也存在着顺反异构现象。成环的三个碳原子确定一个平面(纸平面)。当两个CH基上的每个氢原子均处于平面的同侧时为顺式；两个氢原子一个在上另一个在下时为反式。

(c)也是惟一一个含有手性碳原子(两个CH基中的碳原子)的结构。但顺式异构体拥有一个对称面，所以不会有旋光异构体。只有反式异构体具有旋光异构现象。

15.3　写出分子式为C_3H_6O的所有构造异构体？并指出哪些具有几何或旋光异构现象(注

意：并非所有满足 Lewis 结构的化学物质都是稳定的）？

解 ☞



官能团和化学反应

15.4　写出下列每个反应的有机产物的结构？

(a) 1-丙醇在脱水介质中；

(b) 1-丙醇在适中氧化介质中；

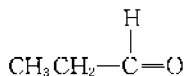
(c) 2-丙醇在适中氧化介质中；

(d) 1-丙醇+丁酸在脱水介质中；

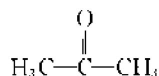
(e) 1-丙醇+金属钠。

解 ☞　(a)发生缩合反应，脱去一个水分子，生成一个醚：$CH_3CH_2CH_2—O—CH_2CH_2CH_3$

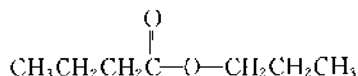
(b)羟基经第一步氧化变为羰基（$\geq C=O$）。若是伯醇（羟基处于碳链的一端）氧化产物为醛：



(c)仲醇的氧化产物为酮：



(d)发生缩合反应，脱水后形成一个酯：



可能的副反应是像(a)反应一样产生一个醚，尤其是醇过量时。

(e)把醇看作是水的衍生物，金属钠可以置换出羟基中的氢。产物分别为 H_2 和醇钠盐：

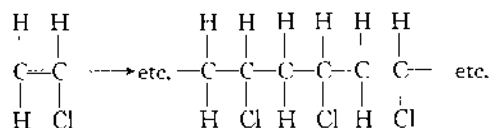


15.5　写出下列反应产物的结构式：

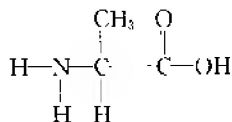
(a)用聚合催化剂处理氯乙烯；

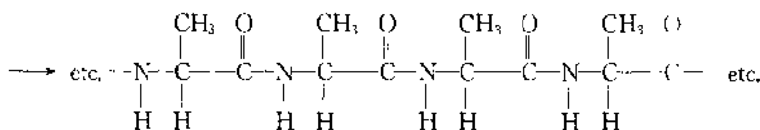
(b)用适当的聚合酶和能源分子处理丙氨酸（一种氨基酸），使其引起聚合反应。

解 ☞　(a)产物是饱和的高聚物，双键用于将单体分子连接起来形成聚氯乙烯：



(b)缩聚脱去一个水分子，其中 H 来自一个单体分子的氨基，OH 来自另一个单体分子的羧基。反应所得的产物为聚氨基丙酸：

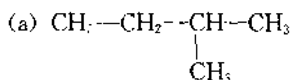


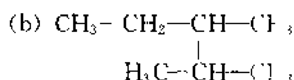


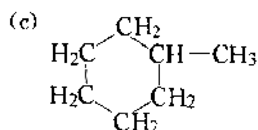
补充习题

命名

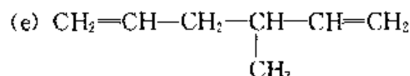
15.6 给出下列化合物的IUPAC名称？

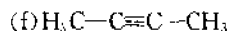
(a) 

(b) 

(c) 

(d) 

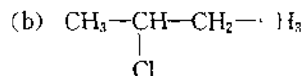
(e) 

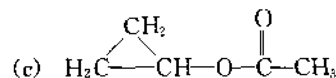
(f) 

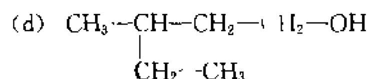
解 (a)2-甲基丁烷；(b)2,3-二甲基戊烷；(c)甲基环戊烷；(d)2-戊烯；(e)3-甲基-1,5-己二烯；(f)2-丁炔。

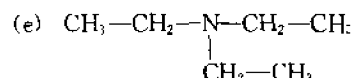
15.7 给下列化合物命名：

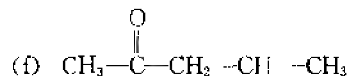
(a) 

(b) 

(c) 

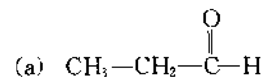
(d) 

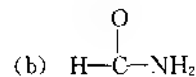
(e) 

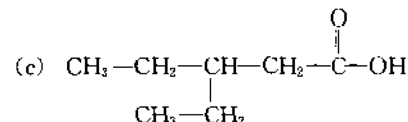
(f) 

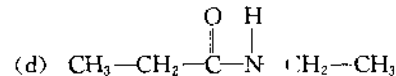
解 (a)甲乙醚；(b)2-氯丁烷；(c)乙酸环丙酯；(d)3-甲基-1-戊醇；(e)三乙基胺；(f)2-戊酮。

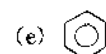
15.8 命名下列化合物：

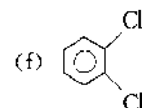
(a) 

(b) 

(c) 

(d) 

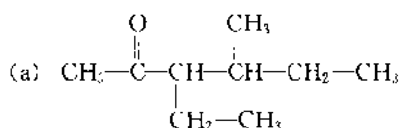
(e) 

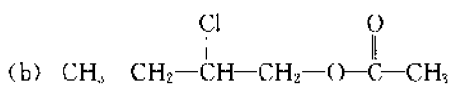
(f) 

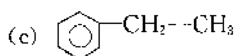
解 (a)丙醛；(b)甲酰胺；(c)3-乙基戊酸；(d)N-乙基丙酰胺；(e)苯；(f)1,2-二氯苯。

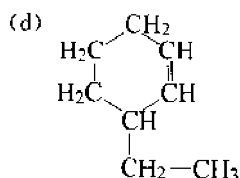
15.9 写出下列化合物的结构式：(a)3-乙基-4-甲基-2-己酮；(b)乙酸2-氯丁酯；(c)乙苯；(d)3-乙基环己烯；(e)2-甲基-3-戊醇；(f)2-甲基丙基甲基醚(甲基异丁基醚)。

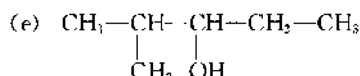
解 ☞

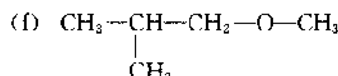












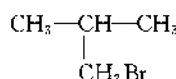
15.10 试指出下列名称的错误之处？(a)3-甲基-2-丙醇；(b)3,3-二甲基-2-戊烯；(c)1,4-二氯环丁烷；(d)2-丙醛；(e)2-甲基-1-丁炔。

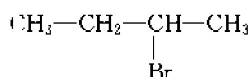
解 ☞ (a)最长的碳链有4个碳，正确名称为2-丁醇；(b)这样的化合物是不可能存在的，因为它要求第三个碳应成5个键；(c)碳环上的编号1,4应改为1,2，正确的名称为1,2-二氯环丁烷；(d)不可能有这样的化合物，因为醛的碳必须在链的末端；(e)不可能存在这样的化合物，因为第二个碳应成5个键。

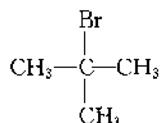
异构体

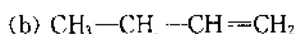
15.11 写出下列分子式所对应的所有构造异构体：(a)C_4H_9Br；(b)C_4H_8；(c)$C_2H_4O_2$（不包括过氧键，—O—O—）；(d)C_6H_{14}；(e)$C_4H_8Cl_2$。

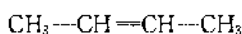
解 ☞ (a) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-Br$

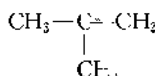


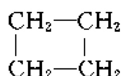


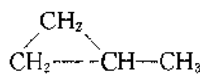


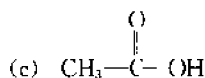


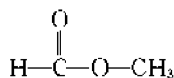


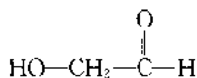


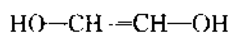


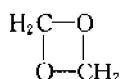


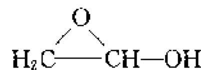




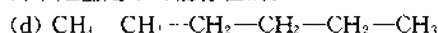


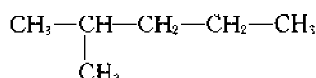


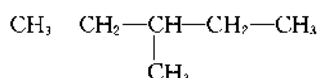


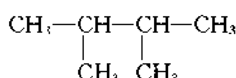


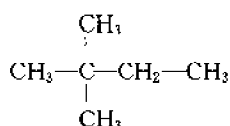
应当注意：并非上述所有化合物都是稳定的，像 $HO-C(OH)=CH_2$ 这样的化合物在同一个碳上有两个羟基是不可能存在的。

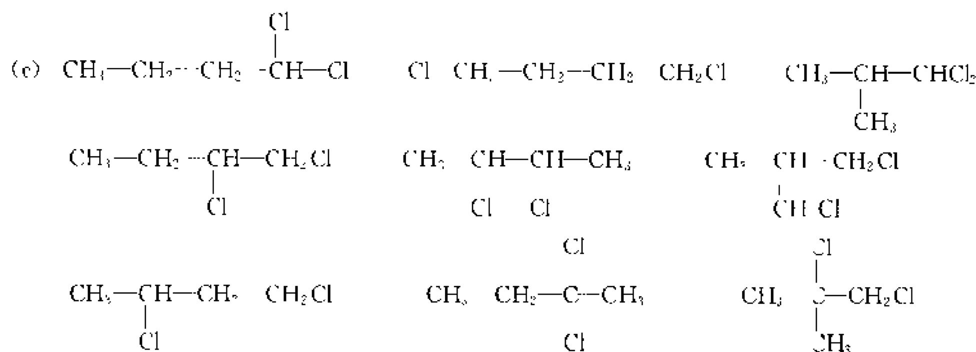










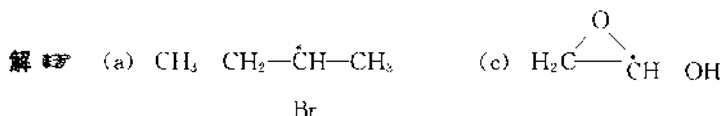


15.12 从15.11题的所有答案中，找出具有几何异构现象的结构，并标出哪两个碳原子涉及顺反异构现象？

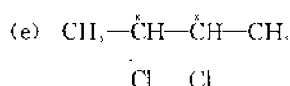
解 (b) $CH_3-\overset{*}{C}H=\overset{*}{C}H-CH_3$，　(c) $HO-\overset{*}{C}H-\overset{*}{C}H-OH$

15.13 从15.11题的所有答案中，找出具有旋光异构现象的结构，并标出手性碳原子

解

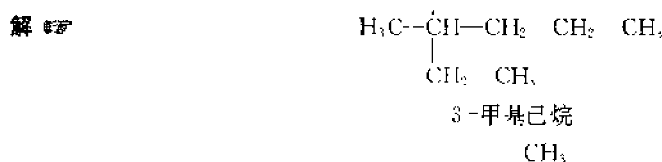






15.14 写出含有手性碳的最小非环烷烃，并命名之。

解



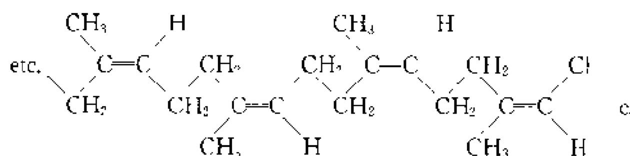
3-甲基己烷

和



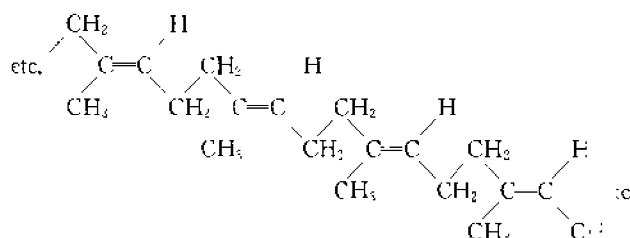
2,3-二甲基戊烷

15.15 天然橡胶是异戊二烯的聚合物，其结构如下：



古塔胶是产于马来西亚半岛和印度尼西亚等热带地区的另一种天然乳胶，它与上述化合物互为几何异构体。由于没有弹性，故不能作弹性材料，只用作牙科填料和胶黏材料。试写出它的结构式，并指出哪个是顺式，哪个是反式？

解 天然橡胶为顺式，古塔胶为反式。(此题应采用 E Z 标记法，天然橡胶为 Z 构型，古塔胶为 E 构型。)



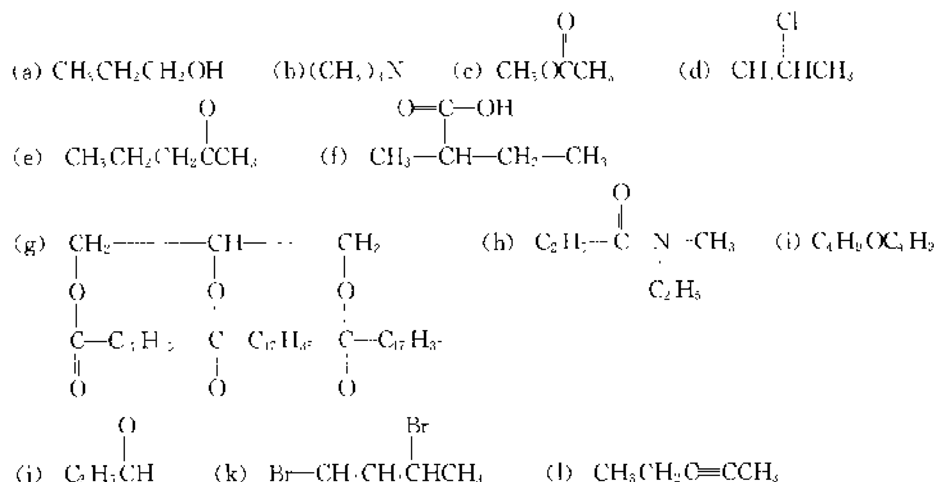
15.16 试比较：(a)二甲苯；(b)二甲基环己烯，哪个具有更多的异构体？并解释之。

解 由于苯环上所有的键角都是相同的，所以(a)只有三个异构体(构造异构)，即两个甲基的位

置分别为1,2、1,3和1,4。而(b)有更多的构造异构体,例如1,2与1,6是不同的,1,3与2,4也是不同的,等等。它有许多几何异构体,例如,3,4构造异构体一定有顺反两个几何异构体。它还有旋光异构现象,例如,3,4异构体中的3和4位的碳是手性碳原子。

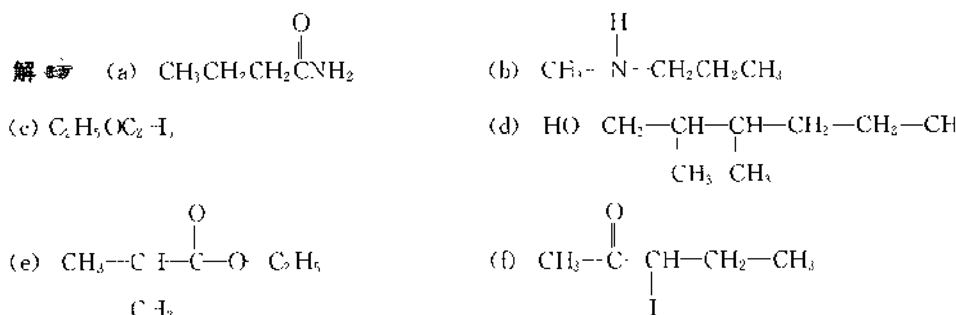
官能团

15.17　给下列分子的官能团命名:



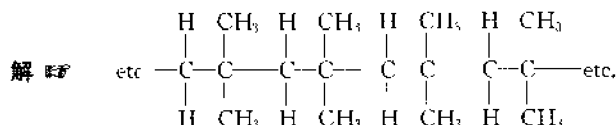
解　(a)醇(羟基);(b)胺(叔胺);(c)酯;(d)氯代烷;(e)酮;(f)羧酸(羧基);(g)酯(硬脂酸甘油酯或甘油硬脂酸酯);(h)酰胺;(i)醚;(j)醛;(k)溴代烷(二溴化物);(l)炔(叁键)。

15.18　写出下列化合物的结构式:(a)丁酰胺;(b)甲基丙基胺;(c)乙醚;(d)2,3-二甲基己醇;(e)2-甲基丙酸乙酯;(f)3-碘-2-戊酮

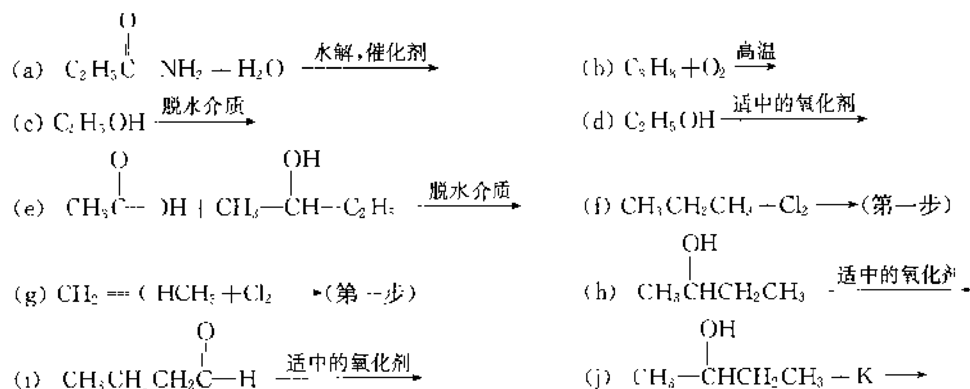


化学反应

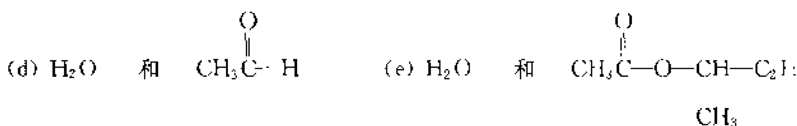
15.19　写出由2-甲基-1-丙烯加聚得到的高聚物的结构式?



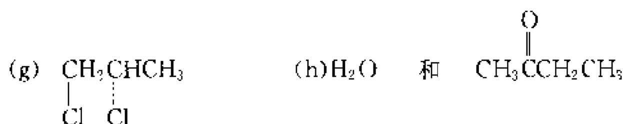
15.20　试判断下列各反应的主要产物?并写出有机产物的结构式。

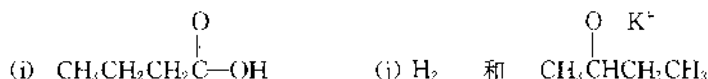


解 ☞ (a) NH_3 和 $C_2H_5\overset{O}{\overset{|}{C}}—OH$ (b) CO_2 和 H_2O (c) H_2O 和 $C_2H_5OC_2H_5$



(f) HCl 和 $CH_3CH_2CH_2-Cl$ 和 $CH_3\underset{\underset{Cl}{|}}{C}HCH_3$





15.21 写出1,2-乙二醇与马来酸(IUPAC名称为顺-丁烯二酸)缩合得到的聚合物的结构式?这种聚合物(以及相似的聚合物)与苯乙烯共聚得到聚酯类树脂,被广泛用作建筑业的塑料工具。

解 ☞ $HO-C_2H_4-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\underset{H}{\underset{|}{C}}=\underset{H}{\underset{|}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-C_2H_4-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\underset{H}{\underset{|}{C}}=\underset{H}{\underset{|}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-C_2H_4-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$

15.22 甲醛能够形成加聚物。可以这样想象,在甲醛分子上加一个水分子,得到一个二醇。每两个二醇之间通过脱去一个水分子形成醚键。试写出加聚物的结构式?

解 ☞ $-O-\underset{H}{\underset{|}{\overset{H}{\overset{|}{C}}}}-O-\underset{H}{\underset{|}{\overset{H}{\overset{|}{C}}}}-O-\underset{H}{\underset{|}{\overset{H}{\overset{|}{C}}}}-O-\underset{H}{\underset{|}{\overset{H}{\overset{|}{C}}}}-O-\underset{H}{\underset{|}{\overset{H}{\overset{|}{C}}}}-$

15.23 聚硅氧烷是一种高聚物,广泛用作高温高压流体介质和外科修补或假肢材料。试写出二甲基硅二醇[$(CH_3)_2Si(OH)_2$]脱水缩聚的产物的结构式?

解 ☞ $O-\underset{CH_3}{\underset{|}{\overset{CH_3}{\overset{|}{Si}}}}-O-\underset{CH_3}{\underset{|}{\overset{CH_3}{\overset{|}{Si}}}}-O-\underset{CH_3}{\underset{|}{\overset{CH_3}{\overset{|}{Si}}}}-O-\underset{CH_3}{\underset{|}{\overset{CH_3}{\overset{|}{Si}}}}-$

15.24 两个羧酸通过缩合脱水形成一个酸酐,写出缩合产物的结构式:(a)乙酸酐,产自两个分子;(b)马来酸酐(见15.21题),产自一个分子。

解 ☞ (a) $CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$　　(b) 五元环:O=C—O—C=O,两羰基碳经 $HC=CH$ 相连(H、H)

第 16 章　热力学和化学平衡

热力学第一定律

热力学第一定律的核心内容就是第 7 章中介绍的能量守恒原理。E 和 H 是系统的热力学性质，它们和其他的热力学性质共同确定系统的状态。这些系统的热力学性质称为状态函数。任何一个热力学性质的变化都会引起系统状态的改变。E 的变化等于系统吸收的热和外界对系统所做的功的总和。第一定律的表达式为

$$\Delta E = q + w \tag{16-1}$$

此式中，w 定义为体积功。当一系统内发生化学反应时，如果气体物质被消耗，系统体积变小，则外界对系统做功；如果反应过程有气体产生或者系统对外电路输出电流，则系统对外做功。

热力学第二定律

能量守恒定律并不能完全解释化学反应的所有问题。例如，某反应肯定可以进行吗？如果可以进行，进行到什么程度？要回答这类问题，需要引入一些新的热力学函数，就像 E 和 H 一样它们都是决定系统状态的热力学函数。这些新的热力学函数分别是熵 S、Gibbs 函数 G。热力学第二定律的数学表达式为

$$\Delta S \geqslant \frac{q}{T} \tag{16-2}$$

简单地说，系统发生变化时，系统熵值的增量大于或等于系统变化过程的热温商（热温商是反应热除以环境温度）。等式表示可逆过程，它是过程熵变的定义式；不等式表示自发过程或不可逆过程，该过程不能仅通过简单的改变某个变量而转为逆向进行。下面将举例说明可逆过程和不可逆过程。

例 1　现有5.45 ℃的液态苯和固态苯的混合物（苯的正常凝固点为 5.45 ℃）。如果温度升高极小，如 0.01 ℃，固态苯逐步溶解。相反，降低相同温度，液态苯逐步结晶。5.45 ℃时的结晶过程（和溶解过程）是可逆的。

小心冷却液态苯，使它的温度低于正常的凝固点（如 2.00 ℃）但不出现结晶。该液体称为过冷液体。然后，如果加入非常小的固态苯晶体，所有液态苯自发、不可逆地结晶。即使温度升高 0.01 ℃（甚至 1.00 ℃）也不能阻止结晶过程。只有升高温度并保持温度高于 5.45 ℃，才能重新回到液态。2.00 ℃时液态苯结晶就是一个不可逆过程的例子。

热力学第二定律的表达式（16-2）可确定反应是自发的（$\Delta S > q/T$），还是不可能的（$\Delta S < q/T$）。为了更简洁、方便地判断反应是否自发进行，定义了一个新的状态函数 Gibbs 函数 G，即

$$G = H - TS \tag{16-3}$$

根据（16-2）式经过复杂运算得如下 Gibbs 函数定律：

$$\Delta G_{T,p} \leqslant 0 \tag{16-4}$$

（16-4）式为在恒温、恒压和只做体积功条件下反应过程的可逆性判据。系统中若进行的是自发不可逆过程，则 Gibbs 函数变小于零；若进行的是可逆过程，则 Gibbs 函数变等于零。若 $\Delta G_{T,p}$ 为正，外界必须对系统做非体积功或提供能量，才能使反应得以进行，例如施加外电势（电解反应）或与另一个 $\Delta G_{T,p}$ 为负的化学反应偶合。Gibbs 函数定律的另一表述形式是“在恒温、恒压下，系统 Gibbs 函数的降低等于系统所做的最大非体积功（或可逆功）”。

熵函数

根据（16-2）式熵变等于可逆过程的热温商之和。然而，熵变还与物质的分子性质有关，

系统中存在的分子种类、状态越多，熵越大。以下列举了一些定性判断熵值变化的一般规律：

1. 液体物质的熵比它的晶体的熵大（晶体中每个原子、分子大致固定在晶格上；液体中粒子的位置不固定，因液体的总体性质而异）。

2. 气体物质的熵比它的液体的熵大（虽然液体中分子的位置不固定，但是它们受到临近分子的约束；而在气体中，由于每个分子的自由空间更大，气体分子的位置就更不固定）。

3. 同一种气体物质，低压时的熵比高压时大（同第 2 条解释）。

4. 在相同状态下，大分子的熵比它的分子链段上的任何碎片都大（分子中原子的振动、旋转增加了内在分子运动的分布）。

5. 熵随温度升高而增大[温度可以衡量每个分子的平均能量，因而也能衡量总的能量。温度越高，总的能量越大，因此分配给一定数目分子的能量的方式也越多。所以高温时对应的分子（能量）状态数比低温时的多]。

6. 如果化学反应中气体分子数发生变化，那么气体分子数变大的反应熵增加。

7. 某物质溶于溶剂中，熵增加（物质溶于溶剂后，不像原来的固体颗粒，它的随机分布的可能组态数大于该物质在固体颗粒中的分布组态数）。

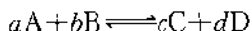
热力学第三定律

根据（16－2）式通过测量不同温度下的热容和相变焓，可得到物质的熵变。如果已知某温度时熵的绝对值，那么通过测量从该温度到另一个温度的熵变可以确定在另一温度时熵的绝对值。热力学第三定律是确定绝对熵的基础，表述为“在绝对零度时任何完美晶体的熵为零”。可以从微观上解释该定律，完美晶体的每一个原子固定在晶格上，绝对零度时，任何形式的内能（如原子振动动能）均为最低值，在原子或分子中能量分配的方式只有一种。

标准态和热力学数据表

虽然焓受压力（对于气体）和浓度（对于溶液中被溶解的溶质）的影响很小，但是这两个因素对熵和 Gibbs 函数却影响很大。通常在热力学数据表中列出的 S 和 G 是标准状态时纯液体或纯气体的 S 和 G 值，所谓标准状态是指“在温度 T 和标准压力 $p^{\ominus}$（1 atm）下的该物质的状态”（译者注：国际公认的也是目前我国的国家标准所规定的标准态为 100kPa 下的物质的状态，101.325kPa＝1 atm）。对于具体系统而言，气体物质的标准态是处于标准压力 $p^{\ominus}$ 下的理想气体；液体和固体物质的标准态是处于标准压力 $p^{\ominus}$ 下的纯液体和纯固体。表 16－1 给出某些物质 25 ℃时的标准摩尔熵 $S^{\ominus}$ 和标准摩尔生成 Gibbs 函数 $\Delta G_f^{\ominus}$。$\Delta G_f^{\ominus}$ 的定义类似于 $\Delta H_f^{\ominus}$ 的定义，是指温度一定时在标准状态下由指定单质生成 1 mol 某标准态物质的 Gibbs 函数变。应该注意，由第三定律确定物质的熵无须考虑该物质的组成元素；还应注意与 $\Delta G_f^{\ominus}$、$\Delta H_f^{\ominus}$ 类似，温度高于 0K 时单质的熵不可能为零。除非另作说明，本书将一直以 1 atm 作为标准态，这也是美国人普遍使用的。不过，在某些习题中仍然使用 1 bar 作为标准态（注：1 bar ＝ 0.986 9 atm ＝ 1×10^5 Pa）。

对于一般反应：



$$aA+bB \rightleftharpoons cC+dD$$

Gibbs 函数变用浓度表示为

$$\Delta G=\Delta G^{\ominus}+RT\ \ln\frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} \qquad (16-5)$$

表 16 - 1　在 25 ℃和 1 atm 下物质的标准摩尔熵和标准摩尔生成 Gibbs 函数

物质	$S^\ominus$/J·K^{-1}·mol^{-1}	$\Delta G_f^\ominus$/kJ·mol^{-1}	物质	$S^\ominus$/J·K^{-1}·mol^{-1}	$\Delta G_f^\ominus$/kJ·mol^{-1}
$Ag_2O(s)$	121.3	−11.21	$H_2O(g)$	188.72	228.[illegible]
$Br_2(l)$	152.23	0	$N_2(g)$	191.50	0
$Br_2(g)$	245.35	3.14	$NO_2(g)$	239.95	51.3[illegible]
C(s,石墨)	5.74	0	$N_2O_4(g)$	304.18	97.8[illegible]
$CH_3OH(l)$	126.8	−166.36	$O_2(g)$	205.03	0
$CH_3OH(g)$		−162.00	$PCl_3(l)$	217.1	272.[illegible]
$C_2H_5OH(g)$	282.6	−168.57	$PCl_3(g)$	311.7	−267.
$CO(g)$	197.56	−137.15	$PCl_5(g)$		−305.
$CO_2(g)$	213.68	−394.37	$SO_3(s)$	52.3	−369.
$Cl_2(g)$	222.96	0	$SO_3(l)$	95.6	−368.
$Cl_2O(g)$	266.10	97.9	Sn(s,白锡)	51.5	0
$H_2(g)$	130.57	0	Sn(s,灰锡)	44.1	0.
$H_2O(l)$	69.95	−237.19			

此式中,[X]表示 X 的相对浓度,即实际浓度与标准态时浓度的比值。如果[X]以摩尔浓度表示,则其浓度标准态为 1 mol/L 的物质。ln 是自然对数的运算符号(见附录 C);ΔG 为反应的 Gibbs 函数变。$\Delta G^\ominus$ 为假设反应物、产物均处于标准态时反应的 Gibbs 函数变,被称为标准 Gibbs 函数变。如果每个组分的浓度均为 1,(16 - 5)式中的对数部分为零,则 $\Delta G=\Delta G^\ominus$。实际上,由于单位浓度就是浓度的标准态,必然得到 $\Delta G=\Delta G^\ominus$。

在(16 - 5)式中,如果 ΔG 的单位为 J/mol,那么通用气体常数为

$$R=8.314\ 5\,\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$$

除了涉及理想气体定律(如 Boyle 定律、Charles 定律、Dalton 定律和 Gay-Lussac 定律等)的计算不用 R 外,本章其他很多计算均涉及 R。如果将(16 - 5)式中自然对数运算符号右侧的分式用 Q 来表示,则可把(16 - 5)式表示成更为一般的形式:

$$\Delta G=\Delta G^\ominus-RT\ln Q \qquad (16-6)$$

Q 被称为反应商,它表示在一定条件下,各生成物相对浓度以反应计量系数为幂的乘积与反应物相对浓度以反应计量系数为幂的乘积之比。

化学平衡

理论上,任何化学反应都有可逆性,只是不同的反应其可逆程度存在较大差别。有些反应的正向推动力非常大,逆向反应的程度非常小以至无法测量到。化学反应的推动力就是反应的 Gibbs 函数变,由它可以精确地计算出反应完成的程度。若 $\Delta G^\ominus$ 是个非常大的负数,那么实际上反应完全向正向进行;若 $\Delta G^\ominus$ 是个很小的负数,那么正向反应进行趋势很小,直至 ΔG(有别于 $\Delta G^\ominus$)为零时为止,即正逆反应趋势均为 0,此时若浓度稍加改变,反应即可逆向进行。第二种情况中的反应可被认为是热力学可逆的。包括许多有机反应和冶金反应都属于这种可逆类型,所以有必要明确什么条件下适于得到经济产率以及加速目的反应进行而使副反应限制在最小程度。

已达到热力学可逆态的化学系统,其正反两方向没有净反应,$\Delta G=0$。该系统被认为已达到平衡态,任何参数适当小的变化都可以打破平衡,使平衡正向或逆向移动。虽然系统平衡时,反应物、产物的浓度没有净变化,但是正向、逆向反应中分子、离子的重新排列仍在进行,只是正向反应和逆向反应的速度相等,因此整个系统内各组分混合物的组成恒定,不随时间改变。动态平衡包括两个方向的平衡反应,它与滑轮、杠杆和弹簧的静态平衡是截然不同的。

平衡常数

对于已达到平衡的可逆反应，$\Delta G=0$，由(16－6)式

$$0=\Delta G^{\ominus}+RT\ln Q_{eq}$$

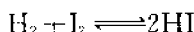
或

$$\Delta G^{\ominus}=-RT\ln Q_{eq} \qquad (16-7)$$

(16－7)式值得注意。平衡时反应商 Q_{eq} 的值仅取决于反应时恒定的热力学性质(温度以及在该温度下反应的标准 Gibbs 函数变)，不受反应物、产物初始浓度的影响。由于这个原因，Q_{eq} 通常表示为平衡常数 K，(16－7)式又可表示为

$$\Delta G^{\ominus}=-RT\ln K \qquad (16-8)$$

例 2 假定可逆的气体反应系统



$$H_2+I_2 \rightleftharpoons 2HI$$

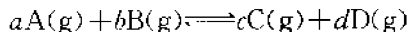
初始反应混合物可以是 H_2 和 I_2、HI 和 I_2、HI 和 H_2、仅 HI 或者是三种物质的混合物。净反应正向进行或逆向进行，直到无净变化为止，即达到平衡，这时三种物质所具有的浓度称为"平衡浓度"。因为组成初始混合物的方式不同，各物质的平衡相对浓度取值也均不同，进而可组成无数种平衡态。但是，只要平衡时的温度是相同的，那么这些平衡相对浓度的比值将总是等于一个常数，并由以下关系式表示：

$$\frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}=K$$

即使是各浓度相差 10 个数量级，这三个平衡浓度构成的函数(定义为 Q)也总是相同的，这是个通用的平衡关系，适用于任何初始浓度下达到平衡的计算。

实验测量表明高压气体或高浓度液体中，分子间的相互作用异常，尤其是高浓度液体中的离子更是如此。这种情况下，真实活度或有效浓度比浓度测量值偏大或偏小。因此对于平衡时各分子靠得相对紧密系统，各浓度值应乘以活度系数(活度系数由实验测得)进行矫正。在适度的压力和较低的浓度条件下，非离子化合物的活度系数是一个常数。无论何种情况，本书习题中不作活度系数修正。

平衡常数 K 是一个无量纲的纯数，它的大小不仅取决于温度还取决于所有浓度参照的标准态。本章除非另有说明，一律采用标准体积摩尔浓度 $c^{\ominus}=1$ mol/L(1M)作为参照标准。在特殊情况下，如果在平衡常数表达式中分子中浓度的指数和等于分母中浓度的指数和，则 K 值与浓度标准的选取无关。气体的浓度和它的分压成正比($n/V=P/RT$)。因此在如下可逆反应中



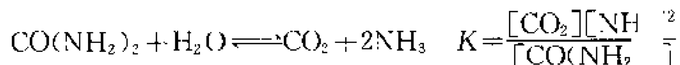
$$aA(g)+bB(g) \rightleftharpoons cC(g)+dD(g)$$

若所有物质均为气体，平衡常数可写成：

$$\frac{P^c(C)P^d(D)}{P^a(A)P^b(B)}=K_p$$

K_p 可代替(16－8)式中的 K。如果 $\Delta G^{\ominus}$ 的标准态为 1 atm，那么压力必须以 atm 为单位，在一般情况下才能正确使用 K_p；同样若标准态为 1 bar，K_p 通常只适用于压力单位为 bar 的情况。如果反应式两边的分子数相等，如反应 $N_2+O_2 \rightleftharpoons 2NO$，那么无论采用何种压力单位 K_p 的值都相同，而且还与以摩尔浓度表示的 K 一致。

通常如果反应物或产物为难溶固体，它们的浓度不出现在 K 的表达式中，因为它们的浓度并不改变。这些物质始终处于标准态，在(16－5)至(16－8)式的对数部分中它们的浓度表示为$[X]=1$。另一个例外是反应物或产物是溶剂，例如在尿素的水解反应中：



$$CO(NH_2)_2+H_2O \rightleftharpoons CO_2+2NH_3 \quad K=\frac{[CO_2][NH_3]^2}{[CO(NH_2)_2]}$$

只要溶液的浓度比较稀，那么水的浓度就不会比纯水自身的浓度(55.5 mol/L)低太多。因此习惯上将$[H_2O]$从 K 的表达式中移去，选用 55.5 mol/L 作为水的标准态，而其他物质的标准

态仍采用 1 mol/L。

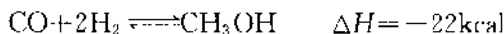
Le Chatelier 原理

如果某种作用(温度、压力或浓度的变化)施加于已达到平衡的系统，反应向减少这个作用的方向进行。此定律非常有用，用于定性考察温度、压力或浓度等发生变化时对平衡系统的影响。

温度的影响

首先定性讨论温度的影响。根据 Le Chatelier 原理，若平衡系统的温度升高，反应向吸热方向进行。

例 3　合成甲醇的热化学方程中(所有物质均为气态)，



$$CO+2H_2 \rightleftharpoons CH_3OH \qquad \Delta H=-22\text{kcal}$$

正向反应放热，逆向反应吸热。若系统的温度升高，平衡向逆反应方向移动(从右向左)，系统吸收热量。最终在更高的温度达到新的平衡，在新的平衡系统中含有更多的反应物(CO 和 H_2)和较少的产物，相反降低反应温度可提高甲醇的产率。

也可定量地解释这种影响效应。任何化学过程的 Gibbs 函数变为

$$\Delta G=\Delta H-T\Delta S \qquad (16-9)$$

若所有的物质均为标准态，(16－9) 式变为

$$\Delta G^{\ominus}=\Delta H^{\ominus}-T\Delta S^{\ominus} \qquad (16-10)$$

由 (16－8)式和(16－10) 式得

$$\ln K=-\frac{\Delta H^{\ominus}}{RT}+\frac{\Delta S^{\ominus}}{R} \qquad (16-11)$$

在大多数反应中，可近似认为 $\Delta H^{\ominus}$ 和 $\Delta S^{\ominus}$ 不受温度影响，(16－11)式表示若 $\Delta H^{\ominus}<0$(放热反应)，$\ln K$ 是 T 的单调递减函数。$\ln K$ 变小意味着平衡向有利于 K 表达式分母中物质的生成方向进行，即反应物增多；而处在 K 表达式的分子中的产物减少。

相反，若 $\Delta H^{\ominus}>0$(吸热反应)，K 值随 T 升高而变大，平衡有利于产物的生成。

压力的影响

若增加平衡系统的压力(如图 16－1 所示)，反应向气体体积减少、压力降低的方向进行。

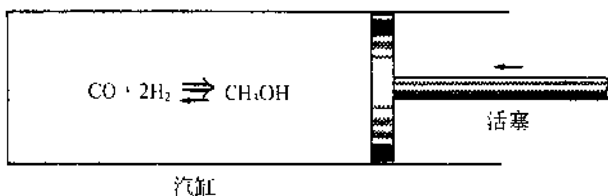
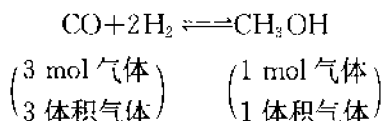


图 16－1　压力变化对化学反应平衡的影响图示

例 4　在合成甲醇的反应中所有物质均为气态，



$$CO+2H_2 \rightleftharpoons CH_3OH$$

$$\begin{pmatrix}3\text{ mol 气体}\\3\text{ 体积气体}\end{pmatrix} \qquad \begin{pmatrix}1\text{ mol 气体}\\1\text{ 体积气体}\end{pmatrix}$$

正向反应气体体积减少。因此，增加压力将增大 CH_3OH 的平衡产率(即使仅取决于温度的 K 不发生变化，产率也会增大)。最终达到新的平衡态时，总压大于最初平衡态的压力，但是比不发生反应的压力小得多。

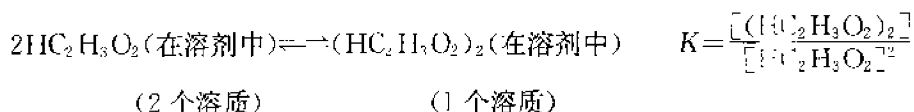
在反应物分子数等于产物分子数的气体系统中，压力变化不影响平衡时物质的相对量。例如，$H_2+CO_2 \rightleftharpoons CO+H_2O$(气)和 $H_2+I_2 \rightleftharpoons 2HI$(所有物质均为气体)。

压力对含有气体、液体或固体的平衡系统的影响主要是由于反应前后气体分子数发生变化所致，因为气体的摩尔体积比液体或固体的摩尔体积大。若平衡反应没有气体只有固体或气体，压力对平衡的影响非常小，除非是数千个大气压。

溶剂的影响

对于溶液中发生的反应，增大溶剂的量（起到稀释作用）将使平衡向生成更多被溶解物质的方向移动。这类似于降低气体反应的压力。

例 5　乙酸在苯中的二聚反应

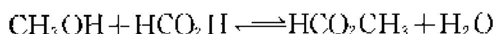


$$2HC_2H_3O_2(\text{在溶剂中}) \rightleftharpoons (HC_2H_3O_2)_2(\text{在溶剂中}) \qquad K=\frac{[(HC_2H_3O_2)_2]}{[HC_2H_3O_2]^2}$$

（2 个溶质）　　　　（1 个溶质）

假设乙酸的苯溶液已达到平衡。如果溶液被稀释到体积变为原来的两倍，而且两种乙酸的相对量无变化，那么这两种乙酸的浓度变为稀释前的一半。在平衡常数关系式中，分子是初始的$\frac{1}{2}$，分母是初始的$\frac{1}{4}$（$\frac{1}{2}$的平方）。分子和分母的比率是初始的两倍（被$\frac{1}{4}$除）。但是这个比率必须回到 K 值。所以分子要变小、分母要变大。换句话说，一些聚合物$(HC_2H_3O_2)_2$要逆向反应分解为$HC_2H_3O_2$。

如果关系式中被溶解的反应物的量等于产物的量，那么改变溶剂的量将不会影响系统的平衡。例如，甲醇和甲酸在惰性溶剂中的酯化反应：



$$CH_3OH+HCO_2H \rightleftharpoons HCO_2CH_3+H_2O$$

浓度的影响

增大平衡系统某一物种的浓度将促使反应向消耗加入物种的方向移动。例如，在反应$H_2+I_2 \rightleftharpoons 2HI$中，通过加入过量的氢增大碘的消耗量。

也可以通过平衡常数来解释这种影响作用。假设反应 $A+B \rightleftharpoons C+D$ 达到平衡。加入 A 使 A 的浓度增大。将$[C][D]/[A][B]$的值带入 K，可知 A 和 B 之间会进一步反应生成更多的 C 和 D，这样 C 和 D 的浓度（分子）变大，A 和 B 的浓度降低，最终分式的值等于 K。这时重新达到平衡。A 的最终浓度比加入 A 之前、最初平衡时 A 的浓度大，但是比加入 A 后、若不发生净反应时 A 的浓度小。

催化剂的影响

催化剂可同时加快正、逆反应速率，缩短反应达到平衡的时间，但并不能改变平衡状态。

习题解答

热力学

16.1　不查表判断下列过程 ΔS 的符号？

(a) $O_2(g) \longrightarrow 2O(g)$

(b) $N_2(g)+3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$

(c) $C(s)+H_2O(g) \longrightarrow CO(g)+H_2(g)$

(d) $Br_2(l) \longrightarrow Br_2(g)$

(e) $N_2(g, 10\ atm) \longrightarrow N_2(g, 1\ atm)$

(f) 海水脱盐

(g) 玻璃析晶

(h) 强煮鸡蛋

(i) C(s,石墨)$\longrightarrow$C(s,金刚石)

解 ☞　(a) 正。气体分子数增大。

(b) 负。气体分子数减少。

(c) 正。气体分子数增大。

(d) 正。同一物质气态时的 S 总是大于液态时的 S。

(e) 正。扩散过程的熵增大。

(f) 负。脱盐是溶解的逆过程;盐从溶液中除去。

(g) 负。玻璃析晶是过冷溶液结晶的开始。

(h) 正。强煮鸡蛋使鸡蛋蛋白质变性。蛋白质是大分子化合物,它在所谓的天然状态时以一种特殊的构型存在,但是它变性后由于围绕键的旋转,存在许多随机构型。可能构型数的增加类似于熔化过程。

(i) 负。金刚石的硬度比石墨高得多,它的原子在晶格上的运动更受约束。因此金刚石更密、熵更小。

16.2 计算下列相变的 ΔS:(a) 0 ℃冰融化;(b) 100 ℃水蒸发。可利用第 7 章相关数据

解 (a) 冰融化的 $\Delta H=1.44$ kcal/mol=6.02 kJ/mol

因为 0 ℃冰融化是可逆过程,所以使用(16-2)式的等式形式(前面曾介绍常压下 $q=\Delta H$)。

$$\Delta S=\frac{q_{rev}}{T}=\frac{6.02\times10^3\ \mathrm{J/mol}}{273.1\ \mathrm{K}}=22.0\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$$

(b) 水蒸发的 $\Delta H=9.72$ kcal/mol=40.7 kJ/mol。

100 ℃水蒸发是可逆的,所以使用(16-2)式的等式形式。

$$\Delta S=\frac{q_{rev}}{T}=\frac{40.7\times10^3\ \mathrm{J/mol}}{273.1\ \mathrm{K}}=109.1\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$$

16.3 比较表 7-1 和习题 16.1(i)的结果,为什么不能使用题 16.2 中的关系式计算从金刚石转化成石墨的 ΔH 和 ΔS?

解 由表 7-1 可知,25 ℃时由石墨(碳的标准态)生成金刚石的 ΔH 为 1.88 kJ/mol;而由题 16.1(i)可知,该过程的 ΔS 为负。两者似乎相互矛盾。由于 25 ℃不是相变温度,因此转化过程是不可逆的。事实上,它甚至不是一个自发的不可逆过程,所以也不能使用(16-2)式的不等式形式。而常压下金刚石到石墨的转变是热力学的自发过程,该过程的 ΔS 符合(16-2)式的不等式形式。如果宝石商知道钻石是不稳定的一定非常吃惊。然而,热力学上的"自发"与反应速度毫不相干,有些自发反应在常温和缺少催化剂的条件下反应速度极慢,甚至几年时间也觉察不到有产物生成的迹象

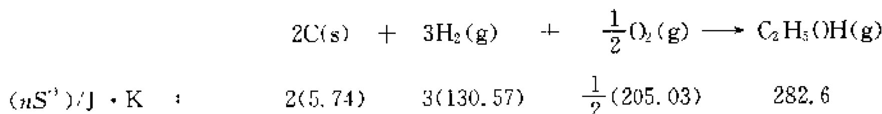
16.4 试计算 $C_2H_5OH(g)$ 的 $\Delta H_f^{\ominus}$。

解 对于由标准态下的指定单质生成标准态化合物的特殊过程,(16-10)式为

$$\Delta G_f^{\ominus}=\Delta H_f^{\ominus}-T\Delta S_f^{\ominus} \qquad (16-12)$$

$\Delta H_f^{\ominus}$ 由(16-12)式和表 16-1 中的数据计算。

写出 $C_2H_5OH(g)$ 的配平的生成方程,在每种物质下写出 $nS^{\ominus}$ 的值。



$$2C(s)\ +\ 3H_2(g)\ +\ \frac{1}{2}O_2(g)\longrightarrow C_2H_5OH(g)$$

$(nS^{\ominus})/\mathrm{J\cdot K^{-1}}$:　2(5.74)　3(130.57)　$\frac{1}{2}$(205.03)　282.6

因此,对于该过程

$$\Delta S^{\ominus}=282.6-2(5.74)-3(130.57)-\frac{1}{2}(205.03)=-223.1\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

由此

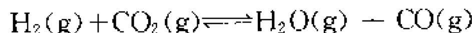
$$\Delta S_f^{\ominus}=\frac{-223.1\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}}{1\ \mathrm{mol}C_2H_5OH}=-223.1\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$$

由(16-12)式,

$$\begin{aligned}\Delta H_f^{\ominus}&=\Delta G_f^{\ominus}+T\Delta S_f^{\ominus}\\&=-168.57\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}+(298.15\ K)(-0.2231\ \mathrm{kJ\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}})\\&=-235.09\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}\end{aligned}$$

应当指出:各物质的 $\Delta G_f^{\ominus}$ 值可直接从表 16-1 查得,而 $\Delta S_f^{\ominus}$ 值则必须由该物质的绝对熵与它的组成单质的绝对熵之差求得。

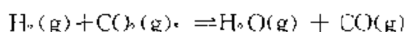
16.5 (a)试计算 25 ℃下反应的 $\Delta G^{\ominus}$?



$$H_2(g)+CO_2(g)\rightleftharpoons H_2O(g)+CO(g)$$

(b)计算 H_2、CO_2、H_2O、CO 的分压分别为 10,20,0.02 和 0.01 atm,25 ℃时的 ΔG

解 ☞ 首先列出每种物质($n\Delta G_f^\ominus$)值(本题中每种物质的 $n=1$ mol)



$$\begin{array}{lcccc} & H_2(g) + & CO_2(g) \rightleftharpoons & H_2O(g) + & CO(g) \\ n\Delta G_f^\ominus/\text{kJ}: & 0 & -394.37 & -228.59 & -137.15 \end{array}$$

(a) 计算 $\Delta G^\ominus$ 类似于计算 $\Delta H^\ominus$(见习题 7.12)

$$\Delta G^\ominus = (-228.59-137.15)-(0-394.37)=28.63\ \text{kJ}$$

(b) $\Delta G = \Delta G^\ominus + RT\ln Q$

$$=(28.63\ \text{kJ})+(8.314\times10^{-3}\ \text{kJ/K})(298.15\ \text{K})\left[2.302\,6\ \lg\frac{P(H_2O)P(CO)}{P(H_2)P(CO_2)}\right]$$

$$=\left[28.63+5.708\ \lg\frac{(0.02)(0.01)}{(10)(20)}\right]\text{kJ}=[28.63+5.708\ \lg10^{-6}]\ \text{kJ}$$

$$=[28.63-6(5.708)]\ \text{kJ}=(28.63-34.25)\ \text{kJ}=-5.62\ \text{kJ}$$

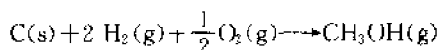
计算结果表明,该反应尽管在标准态下不可能发生,但是在(b)给出的实际条件下是可能的($\Delta G<0$)。应该注意,自然对数转化为常用对数的系数为 2.302 6。

16.6 试计算 25 ℃时 $CH_3OH(g)$的绝对熵?

解 ☞ 尽管表 16-1 中没有 $CH_3OH(g)$的 $S^\ominus$ 值,但是该物质的 $\Delta G_f^\ominus$ 列于表 16-1 中,$\Delta H_f^\ominus$ 列于表 7-1 中,然后由组成元素的 $S^\ominus$ 求得 $CH_3OH(g)$的绝对熵。由(16-12)式,

$$\Delta S_f^\ominus=\frac{\Delta H_f^\ominus-\Delta G_f^\ominus}{T}=\frac{(-200.7+162.0)\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}{298.2\ \text{K}}=-129.8\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

由 1 mol 标准态的 $CH_3OH(g)$的生成方程



$$C(s)+2\,H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)\longrightarrow CH_3OH(g)$$

得到

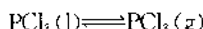
$$-129.8\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}=(1\ \text{mol})[S^\ominus(CH_3OH)]-(1\ \text{mol})[S^\ominus(C)]-(2\ \text{mol})[S^\ominus(H_2)]-\left(\frac{1}{2}\ \text{mol}\right)[S^\ominus(O_2)]$$

$$=(1\ \text{mol})[S^\ominus(CH_3OH)]-\left[5.7+2(130.6)-\frac{1}{2}(205.0)\right]\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

解得 $S^\ominus(CH_3OH)=239.6\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

16.7 试估计 PCl_3 的沸点?

解 ☞ 沸点是如下反应的 $\Delta G^\ominus$ 为零时的温度,



$$PCl_3(l)\rightleftharpoons PCl_3(g)$$

该反应在 25 ℃时不是自发的,根据表 16-1,

$$\Delta G^\ominus=(1\ \text{mol})[\Delta G_f^\ominus(PCl_3,g)]-(1\ \text{mol})[\Delta G_f^\ominus(PCl_3,l)]=-267.8-(-272.4)=4.6\ \text{kJ}$$

假设在 25 ℃和沸点之间温度范围内 $\Delta H^\ominus$ 和 $\Delta S^\ominus$ 不随温度改变,则温度对 $\Delta G^\ominus$ 影响仅取决于(16-10)式中的因子 T。如果 $\Delta H^\ominus$ 和 $\Delta S^\ominus$ 取 25 ℃时的值,则可以计算出 $\Delta G^\ominus$ 为零时的温度。

$$\Delta G^\ominus=\Delta H^\ominus-T\Delta S^\ominus=0\quad 或\quad T(\text{b.p.})=\frac{\Delta H^\ominus}{\Delta S^\ominus}$$

又

$$\Delta S^\ominus=(1\ \text{mol})[S^\ominus(g)]-(1\ \text{mol})[S^\ominus(l)]=311.7-217.1=94.6\ \text{J/K}$$

又由表 7-1,

$$\Delta H^\ominus=(1\ \text{mol})[H_f^\ominus(g)]-(1\ \text{mol})[H_f^\ominus(l)]=-287.0-(-319.7)=32.7\ \text{kJ/K}$$

故

$$T(\text{b.p.})=\frac{\Delta H^\ominus}{\Delta S^\ominus}=\frac{32.7\times10^3\ \text{J}}{94.6\ \text{J/K}}=346\ \text{K}$$

或 73 ℃。实验观测值为 75 ℃,与估计值 73 ℃非常接近。

此题计算的准确性取决于 $\Delta H^\ominus$ 和 $\Delta S^\ominus$ 不随温度而改变这一假设的有效程度。如果所估计温度与常温越接近,则计算结果越准确。

化学平衡

16.8 对于气相反应:



$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

解释下列操作对平衡组成移动的影响如何？(a)升高温度；(b)增加压力；(c) 增加 Cl_2 的浓度；(d)增加 PCl_5；(e)加入催化剂。

解 ☞ (a)平衡系统温度升高，平衡点向吸热方向移动。由表 7-1 数据可确定正向反应是吸热的。

$$\Delta H=(1\ \text{mol})[\Delta H_f(PCl_3)]+(1\ \text{mol})[\Delta H_f(Cl_2)]-(1\ \text{mol})[\Delta H_f(PCl_5)]$$
$$=-287.0+0-(-374.9)=84.9\ \text{kJ}$$

故升高温度将使更多的 PCl_5 分解。

(b)增加平衡系统的压力，平衡点向体积变小的方向移动。PCl_3 和 Cl_2 各为 1 mol 体积，总共为 2 mol 体积，生成 1 mol 体积的 PCl_5。所以压力升高促使 PCl_3 和 Cl_2 反应生成更多的 PCl_5。

(c)增加任何组分的浓度，平衡点将向该组分浓度降低的方向移动。增大 Cl_2 的浓度将消耗更多的 PCl_3 和生成更多的 PCl_5，这将在一定程度上抵消 Cl_2 浓度的增大。

(d)增加 PCl_5 的浓度将会生成更多的 PCl_3 和 Cl_2。

(e)催化剂会同时增加正、逆反应的速度。加入催化剂只会加快反应达到平衡的时间，而不会引起反应平衡系统的移动。

16.9 定性分析 Haber 制氨法的条件。



$$N_2(g)+3\ H_2(g) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g) \quad \Delta H=-22\ \text{kcal}$$

解 ☞ 由 ΔH 的符号可知正向反应为放热。因此，降低反应温度有助于 NH_3 的生成。对于这种反应应特别注意兼顾化学平衡(热力学)和反应速率(动力学)两方的关系。一方面温度越低，NH_3 的平衡产量越高；而另一方面，反应温度越低，则系统达到平衡的速率也越低。

正向反应为体积减少的过程，4 体积初始气体得到 2 体积 NH_3。因此，增大压力将增大 NH_3 在平衡混合物中的比例。

使用催化剂将有利于加速反应达到平衡。

16.10 对于气体反应：$2\ NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$

(a) 计算 25 ℃该反应的 $\Delta G^\ominus$ 和 K_p；

(b) 计算逆反应 $N_2O_4 \rightleftharpoons 2\ NO_2$ 的 $\Delta G^\ominus$ 和 K_p；

(c) 计算另一种配平系数的正向反应的 $\Delta G^\ominus$ 和 K_p：$NO_2 \rightleftharpoons \frac{1}{2}N_2O_4$；

(d)若标准态的压力为 1 bar，重新计算 (a)。此标准态下，$NO_2(g)$、$N_2O_4(g)$的 $\Delta G_f^\ominus$ 分别为 51.32 kJmol^{-1}、97.89 kJmol^{-1}。

解 ☞ (a)

$$\Delta G^\ominus=(1\ \text{mol})[\Delta G_f^\ominus(N_2O_4)]-(2\ \text{mol})[\Delta G_f^\ominus(NO_2)]$$
$$=97.82-2(51.30)=-4.78\ \text{kJ}=-RT\ln K_p$$
$$\lg K_p=\frac{-\Delta G^\ominus}{2.303\ RT}=\frac{4.78\times10^3\ \text{J}}{(2.303)(8.3145\ \text{J/K})(298.2\ \text{K})}=0.837$$
$$K_p=6.87$$

(b)

$$\Delta G^\ominus=(2\ \text{mol})[\Delta G_f^\ominus(NO_2)]-(1\ \text{mol})[\Delta G_f^\ominus(N_2O_4)]$$
$$=2(51.30)-97.82=4.78\ \text{kJ}$$
$$\lg K_p=\frac{-\Delta G^\ominus}{2.303\ RT}=\frac{-4.78\times10^3}{(2.303)(8.3145)(298.2)}=-0.837$$
$$K_p=0.146$$

(a)和(b)两题的计算结果表明：逆向反应的 ΔG 和正向反应的 ΔG 绝对值相等，符号相反；逆向反应的 K 和正向反应的 K 互为倒数。

(c)

$$\Delta G^\ominus=\left(\frac{1}{2}\ \text{mol}\right)[\Delta G_f^\ominus(N_2O_4)]-(1\ \text{mol})[\Delta G_f^\ominus(NO_2)]$$
$$=\frac{1}{2}(97.82)-51.30=-2.39\ \text{kJ}$$
$$\lg K_p=\frac{-\Delta G^\ominus}{2.303\ RT}=\frac{2.39\times10^3}{(2.303)(8.3145)(298.2)}=0.419$$
$$K_p=2.62$$

(a)和(c)的计算结果表明：若反应系数变为原反应系数的一半，那么新的 ΔG 为原来的一半，K 是原来的$\frac{1}{2}$次方。此外还应注意平衡时

$$\frac{P(N_2O_4)}{P^2(NO_2)}$$

比值与平衡方程的书写方式有关。反应的任何平衡常数必须包括该方式描述的两个分压。对于(a)，K 等于这个比值；对于(c)，K 等于这个比值的开方。

(d)
$$\Delta G^{\ominus}=(1\ \text{mol})[\Delta G_f^{\ominus}(N_2O_4)]-(2\ \text{mol})[\Delta G_f^{\ominus}(NO_2)]$$
$$=97.89-2(51.32)=-4.75\ \text{kJ}=-RT\ln K_p$$
$$\ln K_p=\frac{4.75\times10^3\ \text{J}}{(8.314\ 5\ \text{J/K})(298.2\ \text{K})}=1.916\quad K_p=6.79$$

1 atm 和 1 bar 非常接近(1 atm=1.013 bar)，区别很小，但是不能忽略。通过简单的换算，K_p(bar)也可由 K_p(atm)计算得到。

$$K_p(\text{bar})=\frac{P(\text{atm})(N_2O_4)\times1.013}{[P(\text{atm})(NO_2)\times1.013]^2}=\frac{K_p(\text{atm})}{1.013}$$
$$=\frac{6.87}{1.013}=6.78$$

16.11 一定量的 PCl_5 在 12 L 的容器中 250 ℃下加热，



$$PCl_5(g)\rightleftharpoons PCl_3(g)+Cl_2(g)$$

平衡时，PCl_5、PCl_3 和 Cl_2 的量分别为 0.21 mol、0.32 mol 和 0.32 mol。(a)计算压力取 1 atm 为标准态、250 ℃时，PCl_5 的分解平衡常数 K_p？(b)计算该反应的 $\Delta G^{\ominus}$？(c)假设 $\Delta H^{\ominus}$ 和 $\Delta S^{\ominus}$ 为常数，参考表 7－1 和习题 16－1 相关数据估算 $\Delta G^{\ominus}$？(d)由 SI 单位的原始数据计算标准态为 1 bar 的 K_p。

解答 (a)
$$P(PCl_5)=\frac{nRT}{V}=\frac{(0.21\ \text{mol})[0.082\ 1\ \text{L}\cdot\text{atm/(mol}\cdot\text{K)}](523\ \text{K})}{12\ \text{L}}=0.751\ \text{atm}$$
$$P(Cl_2)=P(PCl_3)=\frac{(0.32)(0.082\ 1)(523)}{12}=1.145\ \text{atm}$$
$$K_p=\frac{P(PCl_3)P(Cl_2)}{P(PCl_5)}=\frac{(1.145)(1.145)}{0.751}=1.75$$

(b)
$$\Delta G^{\ominus}=-RT\ln K=-(8.314\ 5\ \text{J/K})(523\ \text{K})\ln1.75=-2.4\ \text{kJ}$$

(c)
$$\Delta G_{298}^{\ominus}=-267.8+305.0=37.2\ \text{kJ}$$
$$\Delta H_{298}^{\ominus}=-287.0+374.9=87.9\ \text{kJ}$$

298.2K 时，$\Delta G^{\ominus}=\Delta H^{\ominus}-T\Delta S^{\ominus}$　$\Delta S^{\ominus}=\frac{\Delta H^{\ominus}-\Delta G^{\ominus}}{T}=\frac{(87.9-37.2)(1\ 000)}{298.2}$
$$=170.0\ \text{J/K}$$

523 K 时，$\Delta G_{523}^{\ominus}=87.9-\frac{(523)(170.0)}{1\ 000}=87.9-88.9=-1.0\ \text{kJ}$

虽然在较大的温度范围内假设 $\Delta H^{\ominus}$ 和 $\Delta S^{\ominus}$ 为常数，但是估计值和平衡测量的实验值非常接近。

(d)
$$P(PCl_5)=\frac{nRT}{V}=\frac{(0.21\ \text{mol})[8.314\ 5\ \text{m}^3\cdot\text{Pa/(mol}\cdot\text{K)}](523\ \text{K})}{(12\ \text{L})(1\ \text{m}^3/10^3\ \text{L})}\frac{\text{bar}}{10^5\ \text{Pa}}$$
$$=0.761\ \text{bar}$$
$$P(Cl_2)=P(PCl_3)=\frac{(0.32)(8.314\ 5)(523)(10^3)}{12\times10^5}=1.160\ \text{bar}$$
$$K_p(\text{bar})=\frac{(1.160)(1.160)}{0.761}=1.77$$

16.12 室温下将 1 mol 纯乙醇和 1 mol 纯乙酸混合，达到平衡后混合物中含酯和水各 2/3 mol。(a)计算平衡常数？(b)计算反应的 $\Delta G^{\ominus}$？(c)若 3 mol 纯乙醇和 1 mol 纯乙酸混合，计算平衡后酯的生成量？反应温度时所有物质均为液态。

解答 (a)

	醇	酸	酯	水
	$CH_2OH(l)$ +	$CH_3COOH(l) \rightleftharpoons$	$CH_3COOC_2H_5(l)$ +	$H_2O(l)$
(1) 开始 n：	1	1	0	0
(2) 反应变化：	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	$+\frac{2}{3}$	$+\frac{2}{3}$
(3) 平衡 n：	$1-\frac{2}{3}=\frac{1}{3}$	$1-\frac{2}{3}=\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$

解这类平衡问题最好用列表法。在平衡方程式中每种物质下有三行：(1)物质的初始量；(2)各物质的改变量(增多或减少)；(3)平衡量，它是(1)、(2)两项的加和。第(2)行中各项的比值应与化学反应方程式的计量系数成正比。平衡常数可由第(3)行中的各项计算得到。

设 v=混合物升数，按惯例体积摩尔浓度的标准为 1 mol/L。

$$K=\frac{[酯][水]}{[醇][酸]}=\frac{\left(\frac{\frac{2}{3}}{v}\right)\left(\frac{\frac{2}{3}}{v}\right)}{\left(\frac{\frac{1}{3}}{v}\right)\left(\frac{\frac{1}{3}}{v}\right)}=4$$

应当注意，与其他的反应组分相比，水的量不大，所以不能认为水的量在任何反应条件下都是恒定的；因此，水的浓度和其他的反应物、产物的浓度一样均要出现在 K 的表达式中。

(b) $\Delta G^\circ=-RT\ln K=-(8.3145\text{J/K})(298.2\text{K})[(2.303)(\lg 4)]$

$=-3.44\text{kJ}$

因为 K 与浓度标准的选择无关(分母中各组分的指数之和等于分子中各组分的指数之和)，所以 ΔG° 也与浓度标准的选择无关。

(c) 设乙醇反应的摩尔数为 x

	$CH_2OH(l)$ +	$CH_3COOH(l) \rightleftharpoons$	$CH_3COOC_2H_5(l)$ +	$H_2O(l)$
开始 n：	3	1	0	0
反应变化：	$-x$	$-x$	$+x$	$+x$
平衡 n：	$3-x$	$1-x$	x	x

$$K=4=\frac{\left(\frac{x}{v}\right)\left(\frac{x}{v}\right)}{\left(\frac{3-x}{v}\right)\left(\frac{1-x}{v}\right)}=\frac{x^2}{3-4x+x^2}$$

整理得，$x^2=4(3-4x+x^2)$ 或 $3x^2-16x+12=0$。解二次方程

$$x=\frac{-b\pm\sqrt{b^2-4ac}}{2a}=\frac{16\pm\sqrt{(16)^2-4(3)(12)}}{2(3)}=\frac{16\pm10.6}{6}=4.4 \text{ 或 } 0.9$$

显然，二次方程的两个根只能有一个有物理意义，而且通常很容易选出有效的根。本题中醇、酸的初值分别为 3 mol、1 mol。根据反应方程，可以肯定即使用尽所有的酸，也不可能生成超过 1 mol 的酯。所以正确的方程根为 0.9。因此，平衡时生成 0.9 mol 酯。

在更复杂的题中，尤其是方程的次数大于 2 时，最好通过逐次逼近法求解平衡浓度。先假设一组估计可能的结果的平衡浓度值，然后计算 K，重复上述计算直到获得足够精确的答案(两次计算结果基本一致)为止。用这种方法可以解答习题 16.32。

将计算结果代入 K 的表达式，检验计算的准确性，该方法在处理复杂计算时，更显方便。

$$K=\frac{(0.9)(0.9)}{(2.1)(0.1)}=3.86=4\text{(在计算精度要求范围内)}$$

应该注意，本题中生成酯的摩尔数大于平衡(a)中酯的摩尔数(0.9>2/3)，原因是增大了反应物醇的浓度。如果加入更多的醇，酯的产量将会更高，但是酯的生成量不会超过 1 mol，因为 1 mol 表示酸百分之百的转化。在实际生产中，是从经济角度出发选择哪种物质浓度过量。如果醇比酸便宜，那么应使醇大大过量以确保酸更高的转化率。相反，如果醇比酸贵，则酸过量。

16.13　在 10 L 真空容器中有 0.5 mol H_2 和 0.5 mol I_2 于 488 ℃条件下反应，



$$H_2(g)+I_2(g)\rightleftharpoons 2HI(g)$$

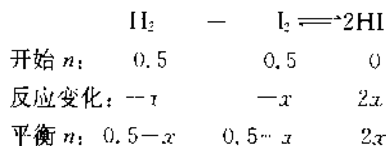
已知该温度下、浓度标准态为 1 mol/L 时，反应的 $K=50$。(a)计算容器中的总压？(b)计算平衡时未反应的碘的摩尔数？(c) 计算平衡中各组分的分压？

解 (a)反应开始前，气体的总摩尔数为 0.5+0.5=1，反应过程中气体的总摩尔数不发生改变，所以总压可以通过理想气体定律计算：

$$P(\text{总})=\frac{n(\text{总})RT}{V}=\frac{(1\ \text{mol})(0.0821\ \text{L}\cdot\text{atm}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(721\ \text{K})}{10\ \text{L}}$$

$$=5.9\ \text{atm}$$

(b) 设 x=碘反应的摩尔数



	H_2 +	I_2 ⇌	2HI
开始 n：	0.5	0.5	0
反应变化：	$-x$	$-x$	$2x$
平衡 n：	$0.5-x$	$0.5-x$	$2x$

应该注意，生成 HI 的摩尔数和 I_2 的反应数的比率为 2∶1，该比率由已配平的化学方程的计量系数决定。不管反应是否完全，每生成 2 mol HI 肯定有 1 mol I_2 反应。

由于气体反应物的摩尔数等于气体产物的摩尔数，可用摩尔数代替浓度（见习题 16-12），而且 $K_p=K$。

$$K_p=50=\frac{(2x)^2}{(0.5-x)(0.5-x)}\quad \text{或}\quad \sqrt{50}=7.1=\frac{2x}{0.5-x}$$

故 $2x=7.1(0.5-x)$。解得 $x=0.39$。即达到平衡时有 0.39 mol I_2 反应，剩余 0.5−0.39=0.11 mol I_2 未反应。应该注意，如果选择负的平方根，x 的值为 0.7 mol，该结果从物理上是不可能的，因为 I_2 的反应量不可能大于它最初的加入量。检验结果：

$$K=\frac{(2\times0.39)^2}{(0.11)^2}=50.3\approx50\ (\text{在计算精度要求范围内})$$

(c) $$P(I_2)=\frac{n(I_2)}{n(\text{总})}\times(\text{总压})=\left(\frac{0.11}{1}\right)(5.9\ \text{atm})=0.65\ \text{atm}$$

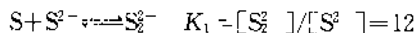
$$P(H_2)=P(I_2)=0.65\ \text{atm}$$

$$P(HI)=(\text{总压})-[P(H_2)+P(I_2)]=5.9-1.3=4.6\ \text{atm}$$

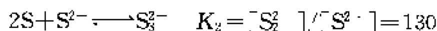
或 $$P(HI)=\frac{n(HI)}{n(\text{总})}\times(\text{总压})=\left(\frac{0.78}{1}\right)(5.9\ \text{atm})=4.6\ \text{atm}$$

16.14 硫离子和固体硫在碱性溶液中反应生成 S_2^{2-}、S_3^{2-} 和 S_4^{2-} 等聚硫离子。由 S 和 S^{2-} 反应生成 S_2^{2-} 的平衡常数为 12，生成 S_3^{2-} 的平衡常数为 130。试计算由 S 和 S_2^{2-} 反应生成 S_3^{2-} 的平衡常数？

解 为了避免混淆，用下标区别不同反应的平衡常数。同时应注意到，由于 S 为固态，它始终处于标准态，所以平衡常数关系式中只有离子浓度。



$$S+S^{2-}\rightleftharpoons S_2^{2-}\quad K_1=[S_2^{2-}]/[S^{2-}]=12$$



$$2S+S^{2-}\rightleftharpoons S_3^{2-}\quad K_2=[S_3^{2-}]/[S^{2-}]=130$$



$$S+S_2^{2-}\rightleftharpoons S_3^{2-}\quad K_3=[S_3^{2-}]/[S_2^{2-}]$$

待求的常数 K_3 表示为与溶液中固体硫平衡的 S_3^{2-} 和 S_2^{2-} 的浓度比率。该溶液中还含有 S^{2-}，它由第一个平衡的逆反应 S_2^{2-} 分解生成。由于 S、S^{2-}、S_2^{2-}、S_3^{2-} 共存，所以上述平衡都必须满足。这三个平衡的比率并非毫无关系，因为

$$\frac{[S_3^{2-}]}{[S_2^{2-}]}=\frac{[S_3^{2-}]/[S^{2-}]}{[S_2^{2-}]/[S^{2-}]}\quad \text{或}\quad K_3=\frac{K_2}{K_1}=\frac{130}{12}=11$$

故 $K_2=K_1K_3$，该式适用于所有可以由两个平衡加和（如本题中的第三个和第一个平衡）得到的化学平衡（如本题中的第二个平衡）。

16.15 27 ℃、1 atm 时，20 %的 N_2O_4 分解成 NO_2。(a)计算 K_p？(b)计算 27 ℃、总压为 0.10 atm 时，N_2O_4 分解的百分数？(c)若 69 g N_2O_4 置于 20 L 的密闭容器中，计算 27 ℃时 N_2O_4 分解的百分数？

解 (a)若 1 mol N_2O_4 完全分解，则生成 2 mol NO_2。由于本题并没有指定反应容器的体积或样品的质量，所以可设 N_2O_4 的原始量为 1 mol(92 g)。则

	$N_2O_4(g)$	$\rightleftharpoons$	$2NO_2(g)$
初始 n：	1		0
反应变化：	-0.20		0.40
平衡 n：	$1-0.20=0.80$		0.40
摩尔分数：	$\frac{0.80}{0.80+0.40}=0.667$		$\frac{0.40}{0.80+0.40}=0.333$
分压=(摩尔分数)×(1 atm)：	0.667 atm		0.333 atm

故以压力表示的平衡常数为

$$K_p=\frac{P(NO_2)^2}{P(N_2O_4)}=\frac{(0.333)^2}{0.667}=0.167$$

(b) 设总压为 0.1 atm 下，反应达到平衡时 N_2O_4 分解率为 α

	$N_2O_4(g)$	$\rightleftharpoons$	$2NO_2(g)$
初始 n：	1		0
反应变化：	$-\alpha$		2α
平衡 n：	$1-\alpha$		2α
摩尔分数：	$\frac{1-\alpha}{1+\alpha}$		$\frac{2\alpha}{1+\alpha}$
平衡分压：	$\left(\frac{1-\alpha}{1+\alpha}\times 0.1\right)$ atm		$\left(\frac{2\alpha}{1+\alpha}\times 0.1\right)$ atm

由(a)知 $K_p=0.167$，故

$$0.167=K_p=\frac{P(NO_2)^2}{P(N_2O_4)}=\frac{\left(\frac{2\alpha}{1-\alpha}\times 0.1\right)^2}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha}\times 0.1}=\frac{0.4\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

或 $0.4\alpha^2=0.167(1-\alpha^2)$，解得 $\alpha=0.54=54\%$

应该注意，N_2O_4 在 0.1 atm 时比在 1 atm 时分解百分数增大。这与 Le Chatelier 原理是相符的，即减少压力将有利于平衡向体积增大方向移动。

(c) 69 gN_2O_4 的摩尔量为 $\frac{69\ g}{92\ g/mol}=0.75$ mol

设分解率为 α，则

	$N_2O_4(g)$	$\rightleftharpoons$	$2NO_2(g)$
初始 n：	0.75		0
反应变化：	-0.75α		$+2(0.75)\alpha$
平衡 n：	$0.75(1-\alpha)$		1.50α

气体总压未知，由 Dalton 定律求分压(第 5 章)。

$$P(N_2O_4)=\frac{n(N_2O_4)RT}{V}=\frac{[0.75(1-\alpha)\ mol](0.082\ L\cdot atm\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1})(300\ K)}{20\ L}$$

$$=0.92(1-\alpha)\ atm$$

$$P(NO_2)=\frac{n(NO_2)RT}{V}=\frac{1.50\alpha}{0.75(1-\alpha)}[0.92(1-\alpha)\ atm]=1.84\alpha\ atm$$

故

$$0.167=K_p=\frac{P(NO_2)^2}{P(N_2O_4)}=\frac{(1.84\alpha)^2}{0.92(1-\alpha)}=\frac{3.68\alpha^2}{1-\alpha}$$

或

$$3.68\alpha^2+0.167\alpha-0.167=0$$

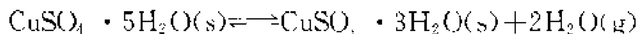
解得

$$\alpha=\frac{-0.167\pm\sqrt{(0.167)^2+4(0.167)(3.68)}}{2(3.68)}=\frac{-0.167\pm 1.577}{7.36}$$

$$=-0.24\ 或\ +0.19$$

很明显，舍去负根，所以 19 %分解。

16.16 说明 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 25 ℃时的风化条件。在同样温度下 $CuSO_4 \cdot 3H_2O$ 是好的干燥剂吗？



$$CuSO_4 \cdot 5H_2O(s) \rightleftharpoons CuSO_4 \cdot 3H_2O(s) + 2H_2O(g)$$

25 ℃时该反应的 K_p 为 1.086×10^{-4}，水的蒸气压为 23.8 torr。

解 ☞　盐的风化是指盐在大气中失去结晶水。当与盐平衡的水的蒸气压大于大气中水的蒸气压时，则发生风化。$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 的风化机理是一分子的 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 失去 2 分子水形成一分子 $CuSO_4 \cdot 3H_2O$。若这三个组分共存，应满足上述平衡方程式。

由于 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 和 $CuSO_4 \cdot 3H_2O$ 都是固体，所以

$$K_p = P(H_2O)^2 = 1.086\times10^{-4}$$

此处，$P(H_2O)$ 是和两种固体达成平衡的水蒸气的分压(相对于标准态 1 atm)。解得，

$$P(H_2O) = 1.042\times10^{-2}\ \text{atm} = (1.042\times10^{-2}\ \text{atm})(760\ \text{torr/atm}) = 7.92\ \text{torr}$$

由于 $P(H_2O)$ 低于相同温度时水的蒸气压，所以 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 不会发生风化。只有干燥的时候，水蒸气的分压低于 7.92 torr 时，它才会风化。风化发生时相对湿度低于

$$\frac{7.92\ \text{torr}}{23.8\ \text{torr}} = 0.333 = 33.3\ \%$$

$CuSO_4 \cdot 3H_2O$ 可以作为干燥剂，它和 2 分子水反应生成 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$。该过程是风化的逆反应，平衡时水的蒸气压为 7.92 torr。也就是说，$CuSO_4 \cdot 3H_2O$ 只能将任何封闭水蒸气的蒸气压最低降至 7.92 torr。许多其他的干燥剂可以把水的蒸气压降得更低(见习题 [illegible].44)。

如果要得到 $CuSO_4 \cdot 3H_2O$ 风化的条件，还应知道另一反应的平衡常数，即 $CuSO_4 \cdot 3H_2O$ 转化为一水合物的反应。



$$CuSO_4 \cdot 3H_2O(s) \rightleftharpoons CuSO_4 \cdot H_2O(s) + 2H_2O(g)$$

补 充 习 题

解下列习题时须参考表 7－1、16－1 中的有关数据，这些数据由实验测得，某些须经重新测定或处理。所以这些数据在不同的教材中可能有所不同。本书一致采用表 7－1、16－1 中的数据，所有的解答也是以此为基础数据的。

热力学

16.17 计算 25 ℃时，$PCl_5(g)$ 的 $S^\ominus$。

解 ☞　364 J/K · mol

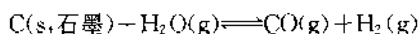
16.18 试计算 25 ℃时，$Cl_2O(g)$ 的 $\Delta H_f^\ominus$？

解 ☞　80.2 kJ/mol

16.19 试由热力学数据求算锡在大气中由灰色变为白色的相转变温度？

解 ☞　9 ℃(实验测定值为 13 ℃)

16.20 已知生产水煤气的反应如下：



$$C(s,石墨) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$$

(a)计算 25 ℃时，这个反应的 $\Delta G^\ominus$？(b)估计 $\Delta G^\ominus$ 为零时的反应温度？

解 ☞　(a) 91.44 kJ；(b) 982 K。该结果是在很大一段温度范围内通过外推法获得的，所以可能有明显的误差。实验值为 947 K，和估计值相差不大。

16.21 $H_2(g)$、$I_2(g)$ 500 K 时反应生成 HI(g) 的 $\Delta G_f^\ominus$ 为 −10.10 kJ/mol。若 HI 的分压为 10 atm、I_2 的分压为 0.001 atm，试计算 500 K、$\Delta G^\ominus$ 为零时，氢气的分压？

解 ☞　7.8×10^2 atm

16.22 试问 25 ℃时，$Ag_2O(s)$ 自发分解为 Ag(s) 和 $O_2(g)$ 的条件？

解 ☞　O_2 的分压低于 0.090 torr。

16.23 试估计下列各情况下 $Ag_2O(s)$ 自发分解的最低温度(见题 16.22)？(a)氧气的压力为 1.00 atm；(b)

在空气中，氧气的分压为 0.21 atm。其中，$S^{\ominus}(Ag)=42.72\ J/K \cdot mol$。

解 ☞　(a) 466 K；(b) 425 K

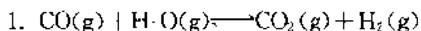
16.24　如果压力标准由 1 atm 改为 1 bar，则所有物质 298.2K 时的摩尔熵提高 $0.109\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$。试计算标准态为 1 bar 时，(a)$CH_3OH(l)$；(b)$CH_3OH(g)$；(c) $H_2O(l)$；(d) Sn(s，灰锡)的 $\Delta G_f^{\ominus}$。假设所有物质的 ΔH_f 在计算精度要求范围内不因标准态的微小改变发生变化。

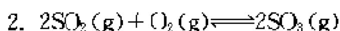
解 ☞　(a) −166.28 kJ/mol；(b) −161.95 kJ/mol；(c) −237.14 kJ/mol；(d) 0.12 kJ/mol

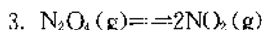
16.25　已知反应 $N_2+O_2 \rightleftharpoons 2NO$，说明下列变化对反应的影响：(a)升高温度；(b)降低温度；(c)增大 O_2 的浓度；(d)降低 N_2 的浓度；(e)增大 NO 的浓度；(f)加入催化剂。

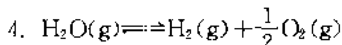
解 ☞　有利于：(a)正向反应；(b)逆向反应；(c)正向反应；(d)逆向反应；(e)逆向反应；(f)对正、逆反应均不影响。

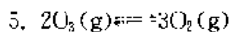
16.26　说明(a)提高温度；(b)增加压力将对下列反应平衡有何影响？

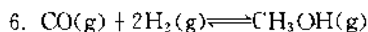

1. $CO(g)+H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g)+H_2(g)$

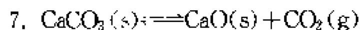

2. $2SO_2(g)+O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$

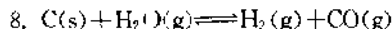

3. $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$

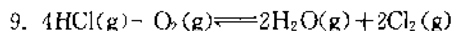

4. $H_2O(g) \rightleftharpoons H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)$

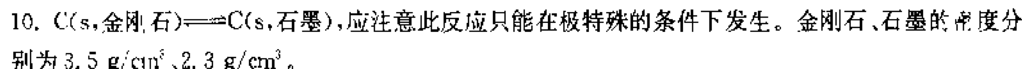

5. $2O_3(g) \rightleftharpoons 3O_2(g)$


6. $CO(g)+2H_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g)$


7. $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s)+CO_2(g)$


8. $C(s)+H_2O(g) \rightleftharpoons H_2(g)+CO(g)$


9. $4HCl(g)+O_2(g) \rightleftharpoons 2H_2O(g)+2Cl_2(g)$


10. C(s，金刚石)$\rightleftharpoons$C(s，石墨)，应注意此反应只能在极特殊的条件下发生。金刚石、石墨的密度分别为 3.5 g/cm³、2.3 g/cm³。

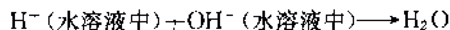
解 ☞　F=有利于正向反应；B=有利于逆向反应

1. (a)B，(b)不会引起平衡移动；
2. (a) B，(b) F；
3. (a)F，(b)B；
4. (a)F，(b)B；
5. (a)B，(b)B；
6. (a) B，(b) F；
7. (a)F，(b) B；
8. (a)F，(b) B；
9. (a)B，(b) F；
10. (a)B，(b)B

16.27　假设 $\Delta H^{\ominus}$、$\Delta S^{\ominus}$ 为常数，由式(16−11)推导出温度为 T_1 时的 K_1 和温度为 T_2 时的 K_2 之间的关系。

解 ☞　$\ln(K_2/K_1)=(\Delta H^{\ominus}/R)(T_2-T_1)/T_2T_1$

16.28　对于中和反应


$$H^+(\text{水溶液中})+OH^-(\text{水溶液中}) \longrightarrow H_2O$$

$\Delta H^{\ominus}$ 为 −55.8 kJ。上述反应的逆过程是水的离子化，此过程 25 ℃时的平衡常数为：$K_w=[H^+][OH^-]=1.0\times10^{-14}$。这是个非常重要的常数，在第 17 章中将详细介绍。应用习题 16.27 的结果计算：(a)37 ℃(生理温度)时的 K_w？(b) 50 ℃时的 K_w？

解 ☞　(a) 2.4×10^{-14}；(b) 5.7×10^{-14}

平衡常数

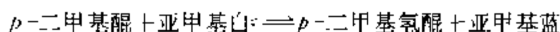
16.29　当 α−D−葡萄糖溶解在水中时，将有部分转变为 β−D−葡萄糖。两种葡萄糖的摩尔质量相同，但是物理性质略有差别。该转变过程称为变旋光作用。25 ℃，β−构型占 63.6 %时该转变反应终止。假设已达到平衡，计算实验温度下反应 α−D−葡萄糖$\rightleftharpoons$β−D−葡萄糖的 K 和 $\Delta G^{\ominus}$。

解 ☞　1.75，−1.38 kJ

16.30　反应 H_3BO_3 +甘油$\rightleftharpoons$(H_3BO_3-甘油)平衡常数为 0.9。计算需向每升浓度为 0.10 mol/L 的 H_3BO_3 溶液中加入多少甘油才能使 60 %的 H_3BO_3 转变成硼酸-甘油配合物。

解 ☞　1.7 mol

16.31 已知有下列平衡

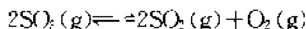


p-二甲基醌+亚甲基白$\rightleftharpoons p$-二甲基氢醌+亚甲基蓝

通过观察亚甲基白和亚甲基蓝之间的颜色变化可方便地研究此平衡。1 mmol 亚甲基蓝加到 1 L 0.24 M p-二甲基氢醌和 0.0120 M p-二甲基醌的混合溶液中。结果加入的亚甲基蓝 4.0 %转变为亚甲基白。计算该反应的平衡常数。平衡方程中,每种物质系数均为 1。

解 ☞　4.8×10^2

16.32 在高温下加热 SO_3 时将发生如下分解反应:



$$2SO_3(g)\rightleftharpoons 2SO_2(g)+O_2(g)$$

纯 SO_3 样品置于带活塞的密闭圆筒中,加热至高温 T。平衡时 SO_3 和 SO_2 的比率为 0.152,总压为 2.73 atm。若活塞向里推,使体积减半,计算达到新平衡时的压力(提示:由于反应程度已知,所以最好采用逐次逼近法求解)。

解 ☞　5.40 atm

16.33 继续讨论上题反应,但不是向里推活塞,而是又加入等量的 $SO_3(g)$,使得压力瞬间加倍。若平衡温度不变(仍为 T),(a) 计算新平衡下 SO_3 的分压? (b)计算新平衡下 SO_3 的压力与初注入 SO_3 瞬时压力的比值? (c)计算 SO_2 的上述比率?

解 ☞　(a)4.26 atm;(b)0.96;(c)1.54

16.34 碘的饱和水溶液的浓度为 0.33 g/L,超过此浓度,则碘按以下平衡方式继续溶解在 KI 溶液中,



$$I_2(aq)+I^-\rightleftharpoons I_3^-$$

0.100 M KI 溶液(0.100 M I^-)实际上每升溶液中溶解 12.5 g 碘,其中大多数碘转换成 I_3^-。假设所有碘的饱和溶液中碘的浓度是相同的。以 1 摩尔溶液为标准,计算上反应的平衡常数。若向 KI 溶液中加水使其成为 I_2 的饱和溶液,问反应将向什么方向进行?

解 ☞　7.1×10^2;反应逆向进行。

16.35 已知反应 $H_2(g)+I_2(g)\rightleftharpoons 2HI(g)$。46 g I_2 和 1.00 g H_2 加热至 470 ℃达到平衡,平衡混合物中含有 1.90 g I_2。(a)计算平衡混合物中各物质的量? (b)计算平衡常数?

解 ☞　(a)0.007 5 mol I_2,0.32 mol H_2,0.35 mol HI;(b) $K=50$

16.36 1 mol H_2 和 1 mol I_2 在 30 L 的容器中加热至 470 ℃。试由题 16.35 得到的 K 计算:(a)达到平衡后,剩余碘的摩尔数? (b)容器中的总压? (c)平衡混合物中 H_2 和 I_2 的分压? (d)若向平衡系统中另外加入 1 mol H_2,计算剩余碘的摩尔数?

解 ☞　(a) 0.22 mol;(b) 4.1 atm;

(c) $P(H_2)=P(I_2)=0.45$ atm,$P(HI)=3.2$ atm;(d)0.065 mol

16.37 已知反应 $PCl_5(g)\rightleftharpoons PCl_3(g)+Cl_2(g)$。1 mol PCl_5 在 10 L 的容器中加热至 250 ℃。若以 1 mol/L 为标准,该分解反应在 250 ℃的平衡常数 $K=0.041$。试计算生成 Cl_2 的摩尔数

解 ☞　0.47 mol

16.38 将纯 PCl_5 置于容器中,250 ℃、2.00 atm 时达到平衡(见习题 16.37)。平衡混合物中含氯 40.7 %(体积百分比)。

(a)1. 计算平衡时各气体组分的分压?

　2. 计算习题 16.37 中所示平衡以 1 atm 为标准、250 ℃时的 K_p?

(b)若使气体混合物膨胀,压力变为 0.200 atm,温度仍为 250 ℃,计算:

　1. 达到平衡后 PCl_5 的分解率?

　2. 平衡时气体混合物中 Cl_2 的体积百分数?

　3. 平衡混合物中 Cl_2 的分压?

解 ☞　(a) 1.　$P(Cl_2)=P(PCl_3)=0.814$ atm,$P(PCl_5)=0.372$ atm;　2. 1.[illegible]

(b) 1. 94.8 %;2. 48.7 %;3. 0.0974 atm

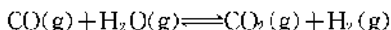
16.39 反应 $N_2O_4(g)\rightleftharpoons 2NO_2(g)$在 46 ℃的平衡常数 K_p 为 0.67(以 1 bar 为标准)。试计算 46 ℃、总压为 0.507 bar 时 N_2O_4 的分解百分数以及平衡时 N_2O_4 和 NO_2 的分压?

解 ☞　50 %;$P(N_2O_4)=0.17$ bar,$P(NO_2)=0.34$ bar

16.40 已知反应 $2NOBr(g) \rightleftharpoons 2NO(g)+Br_2(g)$，若 25 ℃、总压为 0.25 bar 时，34 %亚硝酰溴分解，计算分解反应的平衡常数 K_p，以 1 bar 为标准。

解 ☞ 1.0×10^{-2}

16.41 已知反应



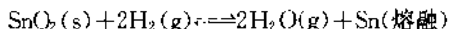
$$CO(g)+H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g)+H_2(g)$$

986 ℃时的平衡常数为 0.63。若由 1 mol 水蒸气和 3 mol CO 组成总压为 2 atm 的混合物，当反应达到平衡时：(a)计算平衡混合物中 H_2 的摩尔数？(b)计算平衡混合物中各气体的分压？

解 ☞ (a) 0.68 mol；

(b) $P(CO)=1.16$ atm，$P(H_2O)=0.16$ atm，$P(CO_2)=P(H_2)=0.34$ atm

16.42 已知反应



$$SnO_2(s)+2H_2(g) \rightleftharpoons 2H_2O(g)+Sn(熔融)$$

计算下列条件下的 K_p：(a)900K 平衡时气体混合物中 H_2 占 45 %(体积百分数)；(b)1 100 K 平衡时气体混合物中 H_2 占 24 %(体积百分数)；(c)为了使上述反应更完全，应升高温度还是降低温度

解 ☞ (a)1.5；(b)10；(c)升高温度

16.43 由石灰石制备生石灰，其反应为



$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s)+CO_2(g)$$

在 850~950 ℃之间进行一系列实验，得到关于 K_p 的经验方程

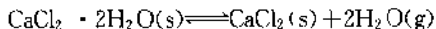
$$\lg K_p=7.282-\frac{8\ 500}{T}$$

此处 T 为绝对温度。若反应在平稳的空气中进行，由上式计算石灰石完全分解时的温度。在平稳空气中假设 CO_2 的压力必须增大到 1 atm 才能保证产品连续移出。

解 ☞ 894 ℃

16.44 气体中的水分经常用露点描述。露点是气体中的水蒸气达到饱和时的温度。在该温度时水或冰(取决于温度)将在固体表面凝结。

$CaCl_2$ 的干燥效率通过露点实验测量。0 ℃的空气缓慢通过很大的盛有 $CaCl_2$ 的浅盘上方，然后空气通过一个封有铜棒的玻璃容器。铜棒凸出的部分浸在干冰浴中冷却，玻璃容器内的铜棒的温度通过热电偶测量。铜棒缓慢冷却，观察到最开始结霜的温度为 −43 ℃。该温度下冰的蒸气压为 0.07 torr。假设 $CaCl_2$ 是通过形成 $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ 进行干燥的。计算下列反应 0 ℃时的 K_p



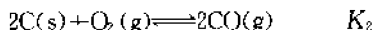
$$CaCl_2 \cdot 2H_2O(s) \rightleftharpoons CaCl_2(s)+2H_2O(g)$$

解 ☞ 8×10^{-5}

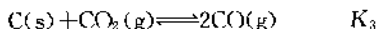
16.45 高温时碳、氢及他们的化合物有如下平衡：



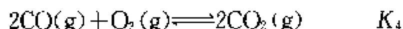
$$C(s)+O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g) \qquad K_1$$



$$2C(s)+O_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g) \qquad K_2$$



$$C(s)+CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g) \qquad K_3$$



$$2CO(g)+O_2(g) \rightleftharpoons 2CO_2(g) \qquad K_4$$

若已测得 K_1、K_2，如何计算 K_3、K_4？

解 ☞ $K_3=K_2/K_1$；$K_4=K_1/K_3=K_1^2/K_2$

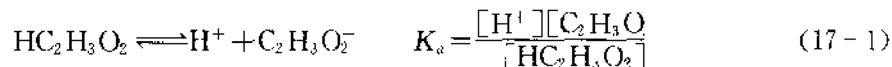
第 17 章　酸和碱

化学平衡的一般原理同样适用于中性分子反应和离子反应。由于化学家对水溶液中离子平衡的特殊兴趣以及处理这些问题的某些共同方法，本章和下一章专门讨论化学平衡在离子反应中的具体应用。与 16 章类似，浓度用 mol/L 表示，且用[X]表示 X 物种的浓度值。

酸和碱

Arrhenius 酸碱概念

按照 Arrhenius 酸碱概念的经典定义，在溶液中能产生 H^+ 的物质是酸。$HClO_4$ 和 HNO_3 在水中各自完全电离成 H^+ 和 ClO_4^- 及 H^+ 和 NO_3^-，被称为强酸。$HC_2H_3O_2$（醋酸）和 HNO_2（亚硝酸）仅部分电离成 H^+ 和 $C_2H_3O_2^-$ 及 H^+ 和 NO_2^-，被称为弱酸。在水溶液中弱酸的电离是可逆的，由平衡常数 K_a 表示。如：



$$HC_2H_3O_2 \rightleftharpoons H^+ + C_2H_3O_2^- \qquad K_a=\frac{[H^+][C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]} \qquad (17-1)$$

同样，能产生 OH^- 的物质是碱。NaOH 是强碱，在水中完全电离成 Na^+ 和 OH^-；即便是难溶解的氢氧化物，如 $Ca(OH)_2$，在它们有限的溶解度范围内也得到完全电离的溶液。氨溶液（NH_3）在水中也产生氢氧离子，因此曾经一度认为溶液中存在 NH_4OH。由于 OH^- 浓度仅是氨浓度的百分之几，故氨被认为是弱碱。

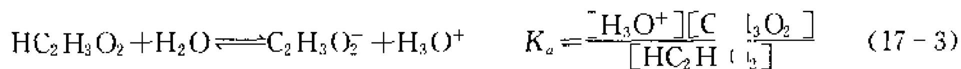
Brönsted-Lowry 酸碱概念

Arrhenius 酸碱概念被后来的 Brönsted-Lowry 酸碱概念改良和概括，后者考虑了溶剂的特殊作用。在 Brönsted-Lowry 酸碱概念中，质子是定义酸和碱的基本成分。该理论认为，酸是能将质子转移给其他物质的物质，它可以是溶剂本身；碱是接受酸给出的质子的物质，它也可以是溶剂。酸转移质子后剩下的部分也是碱，因此原则上它能重新获得质子变成原来的酸。这种酸与其给出质子后生成的碱被互称为共轭酸碱对。那么，广义质子转移反应表示如下：



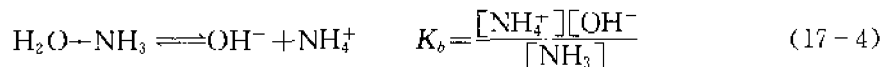
$$HA+B \rightleftharpoons A^- + BH^+ \qquad (17-2)$$

在这个式子中，$HA-A^-$ 和 $B-BH^+$ 均构成共轭酸碱对。HA 和 B 不必一定是电中性的，但无论如何与 HA 共轭的碱要比 HA 少一个电荷，并且与 B 共轭的酸要比 B 多一个电荷。据此，(17-1)能写成



$$HC_2H_3O_2+H_2O \rightleftharpoons C_2H_3O_2^- + H_3O^+ \qquad K_a=\frac{[H_3O^+][C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]} \qquad (17-3)$$

同样，弱碱氨的电离写成



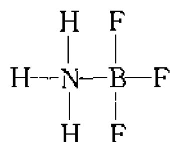
$$H_2O+NH_3 \rightleftharpoons OH^- + NH_4^+ \qquad K_b=\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \qquad (17-4)$$

H_2O 在(17-3)中作为一个碱，而在(17-4)中却作为一个酸。注意(17-1)中的 H^+ 在(17-3)中写成水合质子，即水合氢离子（H_3O^+）。在平衡常数方程式中，$[H^+]$和$[H_3O^+]$是等效的，本书中这两种形式在多数情况下（如各种离子平衡问题中）可互换。尽管在水溶液中质子的确是水合的，但 H^+ 常用来代替 H_3O^+，因为人们已经理解水合现象；再者不必烦琐地详述水合作用的精确程度。当水溶液中所有离子全部水解时，为了不引起误解，才使用质子的水合形式。还要注意，在(17-3)中 K_a 表达式的分母与(17-1)是相同的，这是由于这些平衡关系是用于稀溶液的，此时水总是取其标准状态，因而不需要专门来表示。方程式(17-4)没有把水合氨写成 NH_4OH，因为这种物质在室温条件下可能不存在。

酸的强度可用其 K_a 值表示；酸越强，K_a 越大。强酸在水中完全电离，不能用 K_a 来表示，因为 K_a 仅适用于稀水溶液。但不像水那样具有碱性的其他溶剂（即不能有效地迁移质子），因仅能使强酸部分和可逆地离子化，故可用来区分强酸。例如，HNO_3 在乙醇溶剂中成为一个弱酸，可测定其 K_a 值，而 $HClO_4$ 和 HCl 仍为强酸。在丙酮溶剂中，HCl 成为弱酸而 $HClO_4$ 仍为强酸。

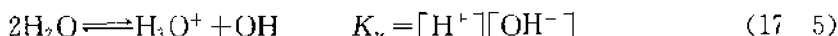
Lewis 酸碱概念

Lewis 酸碱分类采用更普遍的定义，认为酸是能够接受电子对的物质，碱是能够给出电子对的物质。酸不仅包括能与 H_2O、OH^- 和 $C_2H_3O_2^-$ 等具有未共享电子对的物质反应的质子；也包括过渡金属离子，它们能与配位体（碱）反应形成络合物；还包括像 BF_3 一类的缺电子物质，它们能与类似 NH_3 一样的碱反应，形成化合物。



水的电离

由于水是两性的，也就是说它既可作为酸，又可作为碱，因此每种水溶液都可写成自身电离过程，即一个水分子将一个质子转移给另一个水分子。无论在溶液中是否存在其他酸或碱，水始终保持自身电离平衡。



$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- \qquad K_w = [H^+][OH^-] \tag{17-5}$$

在 K_w 表达式中，使用了未水合质子，当然也可以用 H_3O^+ 形式。尽管在配平的化学反应方程式中，H_2O 分子的数量与质子或水合氢离子的写法有关，但在 K_w 表达式中仍不出现 $[H_2O]$ 项，因为只要限定在稀溶液范围内，水总是处于标准状态。在本书习题中，非电解质总浓度不大于 1 M，电解质总浓度通常不大于 0.1 M 。对于离子浓度较大的溶液，若对离子间的静电影响作适当校正，上述化学平衡关系同样适用。本书不进行这种校正。换言之，如果习题答案的计算精确度是要求在 10 %以内，即便不校正离子间的影响，也能满足此要求。一般说来，本章和下一章浓度计算精确度均限定为 10 % 。

在 25 ℃，$K_w = [H^+][OH^-] = 1.00\times10^{-14}$，应该记住这个值。不含酸和碱的纯水，$H^+$ 和 OH^- 的浓度必定相等。那么 25 ℃时，

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{1.00\times10^{-14}} = 1.00\times10^{-7}$$

因此一个中性溶液定义为其 $[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w}$（$K_w$ 值与温度有关，0 ℃的纯水，$[H^+] = [OH^-] = 0.34\times10^{-7}$）。在 25 ℃时，$[H^+]$ 大于 10^{-7} 的溶液是酸性溶液，或者说它的 $[OH^-]$ 小于 10^{-7}；$[H^+]$ 小于 10^{-7} 的溶液是碱性溶液，或者说它的 $[OH^-]$ 大于 10^{-7}。

溶液的酸度和碱度通常由其 pH 值表示。定义为

$$pH = \lg\frac{1}{[H^+]} = -\lg[H^+] \qquad 或 \qquad [H^+] = 10^{-pH}$$

因此，如果一个溶液的 $[H^+]$ 表示为 10 的简单次幂，那么溶液的 pH 值就等于幂指数的负数。pH 值越小，酸度越大。同样定义

$$pOH = -\lg[OH^-]$$

pOH 值越小，碱度越大。这两者之间的关系为

$$pH + pOH = -\lg K_w = 14.00 \quad (25\ ℃) \tag{17-6}$$

表 17－1 给出 25 ℃时 $[H^+]$、$[OH^-]$、pH 和 pOH 的关系。

表 17-1　$[H^+]$和$[OH^-]$，pH 和 pOH 的关系(25 ℃)

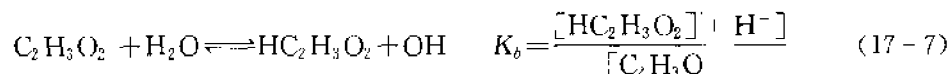
$[H^+]$		$[OH^-]$	pH	pOH	
1	$=10^{0}$	10^{-14}	0	14	强酸
0.1	10^{-1}	10^{-13}	1	13	
0.001	10^{-3}	10^{-11}	3	11	
0.00001	$=10^{-5}$	10^{-9}	5	9	弱酸
0.0000001	$=10^{-7}$	10^{-7}	7	7	中性
0.000000001	$=10^{-9}$	10^{-5}	9	5	弱碱
0.00000000001	$=10^{-11}$	10^{-3}	11	3	
0.0000000000001	$=10^{-13}$	10^{-1}	13	1	
0.00000000000001	$=10^{-14}$	1	14	0	强碱

$[H^+]$有 10 %的误差，该误差是本节习题误差的上限，对应 pH 误差 ± 0.04。

为了方便，pK_a 定义为$-\lg K_a$，常用来表示酸的强度。因此一个电离常数是 10^{-4} 的酸其 pK_a 等于 4。同样，$pK_b=-\lg K_b$；对于任何平衡常数，$pK=-\lg K$。

水解作用

一种盐至少包含一个能与弱酸或弱碱共轭的离子，才能与两性的水反应。例如，乙酸钠($NaC_2H_3O_2$)包含一个乙酸根离子，它是乙酸(一个弱酸)的共轭碱。乙酸根离子是一种碱，能从酸或溶剂水接受质子：



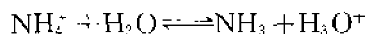
$$C_2H_3O_2^- + H_2O \rightleftharpoons HC_2H_3O_2 + OH^- \qquad K_b=\frac{[HC_2H_3O_2][OH^-]}{[C_2H_3O_2^-]} \qquad (17-7)$$

以上的反应称为水解作用，其结果使乙酸钠水溶液显碱性，因为生成了多余的 OH^-。应该注意，反应(17-5)是(17-3)和(17-7)的加和。这三个反应的平衡常数应该满足下述关系式(见习题 16.14)：

$$K_w=K_aK_b \qquad 或 \qquad K_b=\frac{K_w}{K_a} \qquad (17-8)$$

式(17-8)适合于任何从共轭碱转变成具有电离常数为 K_a 的酸的水解作用。如 CN^-、HS^-、SCN^- 和 NO_2^-。因为水解作用包含着酸电离的逆反应，水解作用的方向与共轭酸电离的方向相反。酸越弱，质子的电离越困难，但其阴离子共轭碱越容易结合水的质子(进行水解)。这种关系表现为酸的 K_a 与其共轭碱的 K_b 成反比。乙酸是一个中等弱酸，乙酸根离子轻微水解。HCN 是一个极弱酸，氰化物离子(CN^-)极易水解。另一方面，氯离子完全不发生水解作用，因为它的共轭酸 HCl 是强酸。

与上述反应类似，一个正离子在水溶液中能像酸一样作用形成它的共轭碱。因而，氯化铵溶液应是酸性的，由于发生了反应

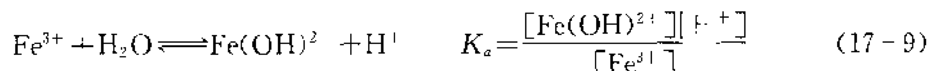


$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$$

按(17-8)式，NH_4^+ 的 K_a 可由其共轭碱 NH_3 的 K_b 求出

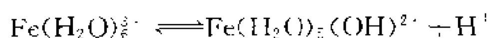
$$K_a=\frac{K_w}{K_b}$$

许多重金属阳离子在水溶液中的水解倾向可用化学反应表征，其平衡常数为 K_a。例如：



$$Fe^{3+} + H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)^{2+} + H^+ \qquad K_a=\frac{[Fe(OH)^{2+}][H^+]}{[Fe^{3+}]} \qquad (17-9)$$

有时，上述反应中的三价铁离子写成水合离子形式，与电中性的酸一样，通过失去质子来表明其酸性。



$$Fe(H_2O)_6^{3+} \rightleftharpoons Fe(H_2O)_5(OH)^{2+} + H^+$$

以上两个方程式是等同的。

缓冲溶液和指示剂

如果加少量酸和碱并不影响溶液的$[H^+]$(或 pH 值),这种溶液叫做缓冲溶液。通常既含有大量弱酸又含有大量弱碱的溶液方具有这种缓冲性质。当缓冲溶液中加入少量强酸时,大部分的 H^+ 将与缓冲溶液的弱碱结合生成其共轭酸;因此溶液中的$[H^+]$几乎保持不变。当缓冲溶液中加入少量强碱时,大部分的 OH^- 将与缓冲溶液的弱酸结合生成其共轭碱;因此溶液中的$[H^+]$几乎保持不变。这样,缓冲溶液中的 H^+ 就不会因为加入少量酸和碱而有大的变化。

任何一对弱酸和弱碱,只要它们在水溶液中能形成相应的共轭碱和酸,就可以构成缓冲溶液。

例 1　一种特别简单和普遍的缓冲溶液由弱酸与其共轭碱组成。可以选择乙酸作为弱酸,乙酸根离子作为弱碱。由于每个缓冲组分要相对大量,所以仅使用乙酸的水溶液是不符合要求的,该溶液中乙酸根离子的浓度相对说来较小。乙酸-乙酸盐缓冲溶液可由下面三种方法中的任何一种制得:

1. 把相对大量的乙酸和乙酸盐(如乙酸钠或乙酸钾)溶于水。

2. 把相对大量的乙酸溶于水,加入强碱(如 NaOH)中和部分乙酸,生成与强碱等当量的乙酸根。溶液中剩余乙酸的量等于其初始量减去已转化成乙酸根的量。

3. 把相对大量的乙酸盐溶于水,加入强酸(如 HCl)中和部分乙酸盐,生成与强酸等当量的乙酸。溶液中剩余乙酸根离子的量等于其初始量减去已转化成乙酸的量。

溶液中乙酸与乙酸根的浓度比,可由所需缓冲溶液的$[H^+]$或 pH 来决定。这个比值一般在 10～0.1 之间。由乙酸电离平衡式重排得到

$$[H^+]=K_a\frac{[HC_2H_3O_2]}{[C_2H_3O_2^-]}$$

通式

$$[H^+]=K_a\frac{[酸]}{[共轭碱]} \qquad (17-10)$$

将(17－10)取负对数,得到方便的表达式:

$$pH=pK_a+\lg\frac{[碱]}{[酸]}$$

指示剂用来直观地指示溶液的 pH 值。与缓冲剂类似,指示剂是一个共轭酸碱对。但与缓冲剂不同,指示剂的浓度很小,使得它不影响整体的 pH 值。相反,溶液的 pH 值决定了指示剂酸式与其共轭碱式的比值。因为指示剂的共轭酸碱至少有一种形式有明显的颜色,或两种形式都有明显的颜色(但两种形式的颜色不同),因此 pH 值决定了溶液的颜色。如果指示剂酸式的离解平衡写成



$$HIn \rightleftharpoons H^+ + In^- \qquad (17-11)$$

那么

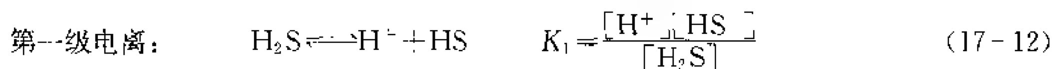
$$[H^+]=K_{a(指示剂)}\frac{[HIn]}{[In^-]}$$

若上式中的比值超过 10,将完全显示 HIn(酸式)的颜色;比值小于 0.1,显示 In^-(碱式)的颜色。这样在$[H^+]$100 倍或 2pH 单位范围内,指示剂的颜色逐渐变化,称为指示剂的变色范围;pK_a 则靠近变色范围中心(酸式和碱式两者颜色明显程度差别越大,pK_a 偏离变色范围中心越远)。已知的各种指示剂,都有自己的 pK_a 和变色范围。

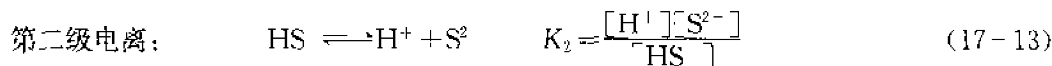
多元弱酸

如果某酸能发生多级电离,如 H_2S 和 H_2CO_3,则每级电离均有自己的平衡常数。为了区

别不同的平衡常数，使用下角标。



第一级电离：　$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$　$K_1 = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]}$　(17-12)



第二级电离：　$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-}$　$K_2 = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]}$　(17-13)

多元酸第二级电离常数总是小于第一级（$K_2 < K_1$）；若有第三级电离，它的电离常数也将小于第二级电离常数，依此类推。

显然，$[H^+]$指的是溶液中氢离子的实际浓度。在多种酸的水溶液中，各种酸对溶液中氢离子浓度都有贡献。但对于给定的溶液，$[H^+]$值只有一个，且这个值必须同时满足各种酸的平衡条件。尽管解决与若干平衡有关的问题可能十分复杂，但在考虑所有相关的平衡时，可以忽略那些对某离子浓度的贡献小于 10 %的情况，从而将问题简化。

对于多元酸，K_1 通常远大于 K_2，计算溶液中$[H^+]$时，可只考虑第一步电离。这种假定的使用情况将在具体问题中给予说明。

另一个应当注意的问题是在多元酸溶液中，当全部$[H^+]$实质上是来源于较强酸或缓冲剂时，二价离子浓度的计算方法。这时二价离子浓度最好通过 K_1 与 K_2 表达式相乘来计算。再次以 H_2S 为例，求得

$$K_1K_2 = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} \cdot \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]} = \frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]} \quad (17-14)$$

滴定

当碱滴加到酸溶液中时，溶液的 pH 值随之增大。以加入碱的量为横坐标，以 pH 值为纵坐标绘制关系曲线，等当点处曲线最陡（即出现突跃），此时酸正好被中和，此突跃范围称为终点，滴加碱且确定终点的过程称为滴定。滴定过程中表示 pH 变化的关系曲线称为滴定曲线。

例 2　图17-1a 是 25 ℃时用强碱滴定 50.0 cm^3 强酸或弱酸的滴定曲线，图 17-1b 是用强酸滴定 50.0 cm^3 强碱或弱碱的滴定曲线。所用试剂均为 0.100 M，恰好滴加 50.0 cm^3 滴定剂时到达终点。强酸是 HCl，弱酸是 $HC_4H_7O_3$（β-羟基丁酸）；强碱是 NaOH，弱碱是 NH_3。

所有曲线在终点时 pH 值都有明显的增加或降低现象。滴定 HCl 时（图 17-1a），在非常接近终点之前，pH 值一直缓慢增加。而在达到终点时，pH 值升高速度…滴定 $HC_4H_7O_3$（在滴定的初期就已具有较高的 pH 值）反而增加更快，最后经历了明显的终点 pH 突跃过程。终点过后两曲线是相同的，pH 值增加缓慢。NaOH 和 NH_3 的滴定曲线（图 17-1b）由于 pH 值逐渐减小，与 HCl 和 $HC_4H_7O_3$ 的滴定曲线形状相同，但位置相反（镜像）。用弱酸或弱碱作滴定剂没有实用意义。例如，假设用 NH_3 代替图 17-1a 中的 NaOH，曲线将变平整，终点的 pH 突跃范围至少低 3 个 pH 单位，因此难以辨别终点。

滴定曲线上的各点可以通过本章前面讨论过的方法进行计算。将曲线分为四部分，以强碱滴定强酸的滴定曲线为例。

1. 滴定前：中和 0 %

对于强酸，初始溶液中$[H^+]$与酸的摩尔浓度相同。对于弱酸，$[H^+]$通过使用计算弱酸电离常数的方法依据电离常数和摩尔浓度进行计算。

2. 滴定开始至终点前：中和 5 %～95 %

对于强酸，中和反应 $H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$ 的完全程度由所加入碱的数量而确定。未反应的 H^+的数量等于 H^+的初始量与已中和量之差。为了求$[H^+]$，对加入碱以后溶液总体积增加的稀释影响要给予考虑。

对于弱酸，中和反应表示为

$$HC_4H_7O_3 + OH^- \longrightarrow C_4H_7O_3^- + H_2O$$

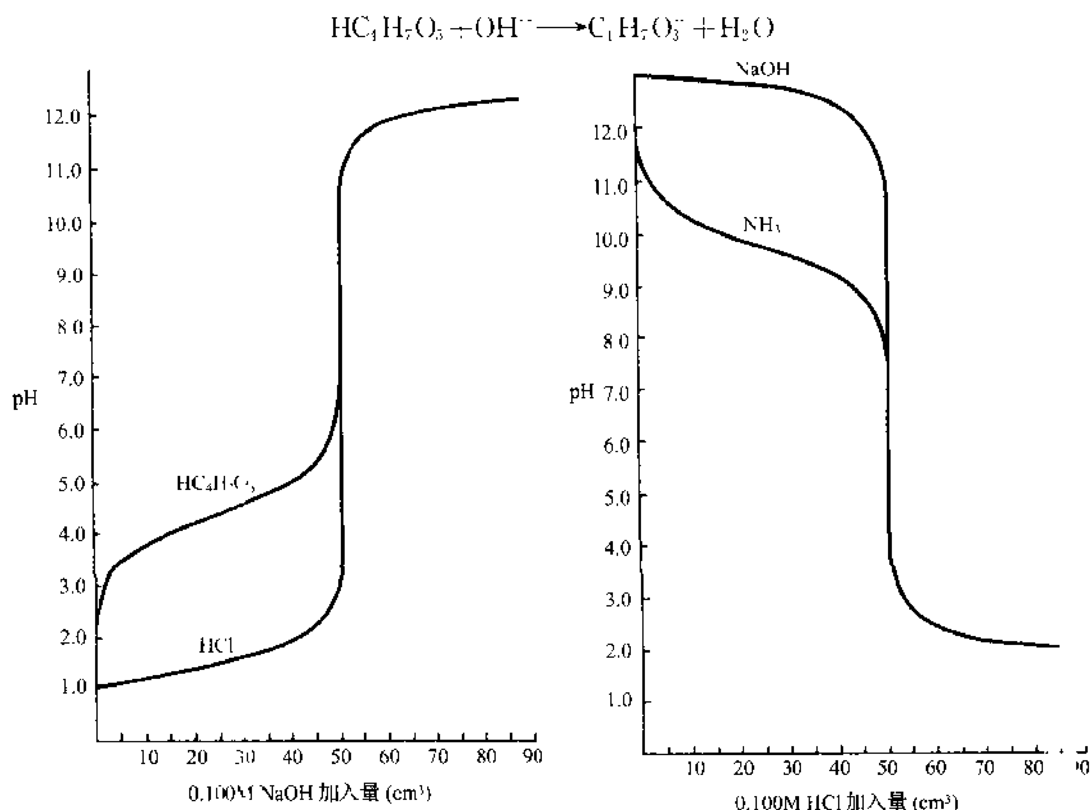


图 17－1a　NaOH 滴定 HCl 和 $HC_4H_7O_3$ 的滴定曲线　　图 17－1b　HCl 滴定 NaOH 和 NH_3 的滴定曲线

羟基丁酸根离子 $C_4H_7O_3^-$，与加入的碱的数量相等。未电离的酸($HC_4H_7O_3$)的数量等于酸的初始量与已中和量之差。那么

$$[H^+] = K_{a(HC_4H_7O_3)} \frac{[HC_4H_7O_3]}{[C_4H_7O_3^-]}$$

上式就是等式(17－10)，在这个范围内，所有溶液都是缓冲溶液。

3. 终点：中和 100 %

终点时的 pH 值与中和反应后的盐(NaCl 或 $NaC_4H_7O_3$)溶液的 pH 值相同。NaCl 溶液是中性的，pH 值为 7.00。$NaC_4H_7O_3$ 的 pH 值可由水解平衡计算出。$HC_4H_7O_3$-NaOH 滴定终点 pH 值高于 7，这是由于羟基丁酸根离子水解所至。

4. 终点后：中和超过 105 %

随着 NaOH 的加入，过量的(超过中和所需的)OH^- 在溶液中积累。根据溶液的总体积可计算出$[OH^-]$，并由 K_w 关系式计算出溶液中$[H^+]$：

$$[H^+] = \frac{[K_w]}{[OH^-]}$$

这与被滴定的酸的酸性强弱无关。

在起点至 5 % 及终点前后 5 %范围内，都能用同样的等式计算，但前面的一些简化假设就不再适用了。

多元酸如 H_3PO_4 会有两个或更多个终点，相当于中和这些酸的第一、第二及以后的氢。在这种情况下，每个终点都会有一个不同的 pH 值。

强酸滴定强碱的滴定曲线(图 17－1b)的计算也可由相似的方法得到。

如果在每次滴加碱时能用一种仪器测定出此时溶液的 pH 值，则滴定终点、滴定曲线突跃范围就能被精确测得。一种较简单的方法是在溶液中加入少量的指示剂，使它的变色范围处于突跃范围之内，在终点发生明显的颜色变化。

习题解答

酸和碱

17.1 写出下列酸的共轭碱的化学式：(a) HCN，(b) HCO_3^-，(c) $N_2H_5^+$，(d) C_2H_5OH，(e) HNO_3。

解 在每一实例中，共轭碱是由酸失去一个质子而得到的。在(d)中，所失去的质子原来是与电负性较大的氧而不是碳相连的。(a) CN^-，(b) CO_3^{2-}，(c) N_2H_4，(d) $C_2H_5O^-$，(e) NO_3^-。

17.2 写出下列碱的共轭酸的化学式：(a) $HC_2H_3O_2$，(b) HCO_3^-，(c) C_5H_5N，(d) $N_2H_5^+$，(e) OH^-。

解 在每一实例中，共轭酸是由碱获得一个质子而得到的。在(a)和(b)中质子由氧获得，在(c)和(d)中由氮获得，它们都有可用的未共享电子对。在(a)中质子由羰基(—C═O)氧获得。

(a) $H_2C_2H_3O_2^+$。它是由液态醋酸中加入强酸后所得。

(b) H_2CO_3。注意：HCO_3^- 既可作为酸[习题 17.1(b)]，也可作为碱。

(c) $C_5H_5NH^+$。

(d) $N_2H_6^{2+}$。注意：碱也像酸一样可以是多元的。这个例子中，第二个质子是由 $N_2H_5^+$ 获得，但非常困难。

(e) H_2O。

17.3 液 NH_3 和水一样，是一种两性溶剂。试写出 NH_3 的自电离方程？

解 $2NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^-$

17.4 苯胺($C_6H_5NH_2$)在水溶液中是一种弱碱。请给出一种溶剂，使苯胺在此溶剂中成为强碱。

解 很明显，这种溶剂需要有比水更强的酸性。在醋酸溶剂中，苯胺就是一个强碱。还有许多其他酸性溶剂也具有这种作用。

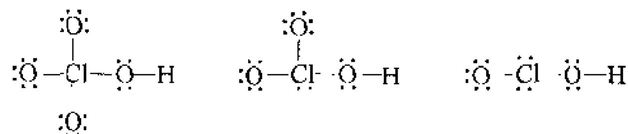
17.5 NH_4ClO_4 和 $HClO_4 \cdot H_2O$ 两者都能形成正交晶系晶体，晶胞体积分别为 0.395 和 0.370nm^3。应如何解释它们在晶体结构和晶体尺寸上的相似性呢

解 这两种物质都是晶格格位被阳离子和阴离子占有的离子型化合物。在水合高氯酸中，阳离子是 H_3O^+，不存在实验式中所表示的水分子。在两种晶体中的阳离子 H_3O^+ 和 NH_4^+，应该占有大体相同的空间，因为它们是等电子的(具有相同的电子数)。

本题已被用来证明水合氢离子(H_3O^+)的存在。

17.6 (a) 试解释为什么从 $HClO_4$、$HClO_3$ 到 $HClO_2$ 酸性依次减小。(b) 试写出 ClO_4^-、ClO_3^-、ClO_2^- 碱性相对强度？(c) 记住(a)的结论，应如何解释 H_3PO_4、H_3PO_3 和 H_3PO_2 的酸强度差别很小？

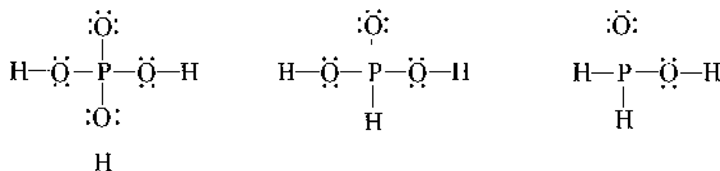
解 (a) 三种物质的 Lewis 结构如下：



由于氧的电负性比氯强，每个末端氧都倾向于从氯夺得电子，导致依次削弱 O—H 键，从而增大质子离解趋势。通常，在含氧酸中，末端氧的个数越多，酸性越强。

(b) 共轭酸碱对不是孤立的，相互之间存在互补的关系。酸越强，它的共轭碱越弱。因此碱性按 ClO_2^-、ClO_3^-、ClO_4^- 的顺序依次减小，而共轭酸酸性减小的顺序正好相反。

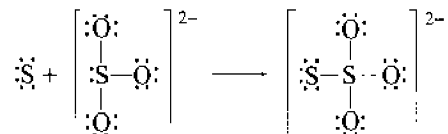
(c) 在这些酸中，氢并没有全与氧结合。Lewis 结构如下：



三种酸同样都具有一个未端氧原子，因此根据(a)，酸性应该没有区别。由于 P 和 H 的电负性差不多，所以 P—H 键没有电离趋势，也不会影响 O—H 键的电离。

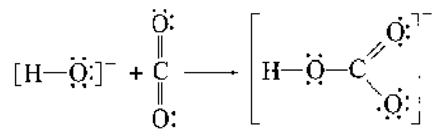
17.7 试以 Lewis 理论阐述由 SO_3^{2-} 和 S 形成 $S_2O_3^{2-}$ 的机理？

解 硫原子是缺电子原子，可以作为酸。SO_3^{2-} 具有八隅体的结构，带有孤对电子，可以作为碱。



17.8 在有机化合物的燃烧分析中，固体 NaOH 被用于吸收来自燃烧气体中的 CO_2。试以 Lewis 酸理论说明该反应。

解 OH^- 离子中的氧含有三个孤对电子对，因此是 Lewis 碱。为了理解 CO_2 作为酸的功能，要注意到 CO_2 中的 C 是 sp 杂化的。但在 HCO_3^- 中，C 转变成 sp^2 杂化，一个轨道被用来接受碱对。



酸和碱的电离

17.9 25 ℃时，0.0100 M 氨溶液有 4.1 %电离。试计算：(a)OH^- 离子和 NH_4^+ 离子的浓度？(b)氨分子的浓度？(c)氨水的电离常数？(d)1 L 上述溶液中加入 0.0090 mol 的 NH_4Cl 后 OH^- 的浓度？(e)在每升含有 0.010 molNH_3 和 0.0050 molHCl 的溶液中 OH^- 的浓度？

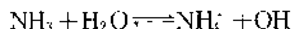
解
$$NH_3+H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ +OH^-$$

溶液的标签表明化学计量或重量组成，并不表明离子平衡时任何特定组成的浓度。因此标明的 0.010 0 MNH_3，意味着可能在足够的水中溶解了 0.010 0 M 的氨，形成 1 L 的溶液。并不表示溶液中未电离的氨的浓度$[NH_3]$是 0.010 0。相反，已电离的和未电离的氨的总和等于 0.010 0 mol/L。

(a) $[NH_4^+]=[OH^-]=(0.041)(0.010\ 0)=0.000\ 41$

(b) $[NH_3]=0.010\ 0-0.000\ 41=0.009\ 6$

(c) $K_b=\dfrac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}=\dfrac{(0.000\ 41)(0.000\ 41)}{0.009\ 6}=1.75\times10^{-5}$



(d) 由于碱仅少许电离，可以假定：(1) $[NH_4^+]$完全由 NH_4Cl 电离所得，(2) 平衡时$[NH_3]$与碱的化学计量摩尔浓度相同。那么

$$K_b=\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

得到
$$[OH^-]=\frac{K_b[NH_3]}{[NH_4^+]}=\frac{(1.75\times10^{-5})(0.0100)}{0.0090}=1.94\times10^{-5}$$

NH_4Cl 的加入抑制了 NH_3 的电离，于是大大降低了溶液中的$[OH^-]$，这种现象称为同离子效应。

简化问题的假设在解题后，通常要检验一下。对本题的检验，假定 NH_4^+ 除部分来自于加入的 NH_4Cl 之外，还有一小部分是由 NH_3 离解产生的。从所给出的化学反应式可以看出，来源于 NH_3 的 NH_4^+ 的量一定等于 OH^- 的量，已知是 1.94×10^{-5} M。正确的总$[NH_4^+]$就是 NH_4Cl 和 NH_3 所产生的$[NH_4^+]$之和，即 $0.0090+(1.94\times10^{-5})$。这个和写成 0.0090，恰好在所允许的 10 %的误差之内。由此证实原假设是正确的。

读者可能想知道为什么我们一定要作这个假设。下面的问题就是不作这种假设的复杂解题过程：

	NH_3	+	H_2O	$\rightleftharpoons$	NH_4^+	+	OH^-
初始 NH_3(M)	0.0100				0		0
初始 NH_4^+ (M)	0				0.0090		0
反应变化	$-x$				$+x$		$+x$
平衡(M)	$0.0100-x$				$0.0090+x$		x

$$[OH^-]=x=\frac{K_b[NH_3]}{[NH_4^+]}=\frac{(1.75\times10^{-5})(0.0100-x)}{0.0090+x}$$

这是一个关于 x 的二次方程，可以用常规的方法解出。按有效数字原则整理分式，得

$$0=x^2+0.0090175\,x-1.75\times10^{-7}$$

运用求根公式

$$x=\left(\frac{1}{2}\right)[-0.0090175+\sqrt{8.1315\times10^{-5}+7.00\times10^{-7}}]$$

$$x=\left(\frac{1}{2}\right)(-0.0090175+0.0090562)=1.94\times10^{-5}$$

显然，运用简化假设大大减少了运算量和运算数字错误的几率。需注意，这个答案取决于两个相近数的微小差别。因为希望运用化学常识去分析问题，通常我们会在本书中先运用简化近似解决问题，最后再检验假设的有效性。

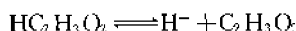
(e) 由于 HCl 是一种强酸，0.0050 mol 的 HCl 会与 0.0050 mol 的 NH_3 完全反应生成 0.0050 mol 的 NH_4^+。在最初的 0.0100 mol NH_3 中，只有一半会以非电离的氨形式存在。

$$[OH^-]=\frac{K_b[NH_3]}{[NH_4^+]}=\frac{(1.75\times10^{-5})(0.0050)}{0.0050}=1.75\times10^{-5}$$

假设的检验：由 NH_3 离解出的 NH_4^+ 的量一定等于 OH^- 的量，即 1.75×10^{-5} mol/L。这与用 HCl 中和的 HN_3 的量 0.0050 mol/L 相比的确很小。

17.10 计算电离度为 2.0 %的乙酸溶液的摩尔浓度？$HC_2H_3O_2$ 的 $K_a=1.75\times10^{-5}$(25 ℃)。

解



设 x=乙酸溶液的摩尔浓度，则

$$[H^+]=[C_2H_3O_2^-]=0.020x \qquad [HC_2H_3O_2]=x-0.020x\approx x$$

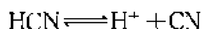
近似计算结果的误差恰好在 10 %范围内。

$$\frac{[H^+][C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]}=K_a \quad 即 \quad \frac{(0.020x)(0.020x)}{x}=1.75\times10^{-5}$$

解得：$(0.020)^2x=1.75\times10^{-5}$　即　$x=0.044$

17.11 试计算浓度为 1.00 M 的氢氰酸(HCN)溶液的电离度(%)？已知 HCN 的 $K_a=4.93\times10^{-10}$。

解



假设水电离的$[H^+]$可以忽略。在溶液中由 HCN 电离产生 H^+ 与 CN^-，二者浓度必然相等。

设 $x=[H^+]=[CN^-]$，则$[HCN]=1.00-x$。假设 x 远小于 1.00，则$[HCN]=1.00$，允许误差在 10 %之内。那么

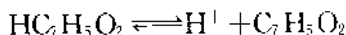
$$K_a=\frac{[H^+][CN^-]}{[HCN]} \quad 即 \quad 4.93\times10^{-10}=\frac{x^2}{1.00}$$

得：$x=2.22\times10^{-5}$。

$$百分电离度=\frac{已电离的\ HCN}{总的\ HCN}\times100\ \%=\frac{2.22\times10^{-5}\ mol/L}{1.00\ mol/L}\times100\ \%=0.00222\ \%$$

假设的检验：(1) $x(=2.22\times10^{-5})$的确远小于 1.00；(2) 中性水中的$[H^+]$仅为 1×10^{-7}，远小于 x 的 1 %。而且由于酸的存在，抑制了水的电离。

17.12 0.020 M 的苯甲酸溶液中$[H^+]$为 1.1×10^{-3}。试根据以下电离方程式求其 K_a？



$$HC_7H_5O_2 \rightleftharpoons H^+ + C_7H_5O_2^-$$

解 ☞　因为 H^+ 与 $C_7H_5O_2^-$ 仅来自于苯甲酸的电离，则它们浓度必然相等（忽略了水电离的 $[H^+]$）。

$$[H^+]=[C_7H_5O_2^-]=1.1\times10^{-3} \qquad [HC_7H_5O_2]=0.020-(1.1\times10^{-3})=0.019$$

$$K_a=\frac{[H^+][C_7H_5O_2^-]}{[HC_7H_5O_2]}=\frac{(1.1\times10^{-3})^2}{0.019}=6.4\times10^{-5}$$

17.13　甲酸的电离平衡常数 $K_a=1.77\times10^{-4}$。试求 0.00100 M 甲酸的百分电离度？

解 ☞　设 $x=[H^+]=[HCO_2^-]$，则$[HCO_2H]=0.00100-x$。与 17.11 题类似，假设电离度小于 10 %，那么甲酸浓度约等于 0.00100 。于是

$$K_a=\frac{[H^+][HCO_2^-]}{[HCO_2H]}=\frac{x^2}{0.001\,00}=1.77\times10^{-4} \quad 得\ x=4.2\times10^{-4}$$

验证假设，显然与 0.00100 相比，x 不可忽略，故原假设不成立。因此用二次方程求解。

$$\frac{x^2}{0.001\,00-x}=1.77\times10^{-4}$$

解得 $x=3.4\times10^{-4}$（舍去负根，-5.2×10^{-4}）。

$$百分电离度=\frac{已电离的\ HCO_2H}{总的\ HCO_2H}\times100\ \%=\frac{3.4\times10^{-4}}{0.001\,00}\times100\ \%=34\ \%$$

这一精确计算结果表明，基于原假设计算出的溶液的浓度偏高 25 %之多。

17.14　试问乙酸的浓度为多大时，$[H^+]$等于 3.5×10^{-4}？已知 $K_a=1.75\times10^{-5}$。

解 ☞　设 x＝乙酸的摩尔浓度。

$$[H^+]=[C_2H_3O_2^-]=3.5\times10^{-4} \qquad [HC_2H_3O_2]=x-3.5\times10^{-4}$$

$$\frac{[H^+][C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]}=\frac{(3.5\times10^{-4})^2}{x-3.5\times10^{-4}}=1.75\times10^{-5} \quad 得\ x=7.3\times10^{-3}$$

17.15　一种酸溶液的浓度为 0.100 M（密度＝1.010 g/cm³），电离度为 4.5 % 。试计算该溶液的凝固点？已知酸的摩尔质量等于 300。

解 ☞　首先求出溶液的质量摩尔浓度，即溶解在 1kg 水中酸的摩尔数。

1 L 溶液的质量＝(1000 cm³)(1.010 g/cm³)＝1010 g

1 L 溶液中溶质的质量＝(0.100 mol)(300 g/mol)＝30 g

1 L 溶液中水的质量＝1010 g－30 g＝980 g

$$溶液的质量摩尔浓度=\frac{0.100\ mol\ 酸}{0.980\ kg\ 水}=0.102\ mol/kg$$

如果酸一点也不电离（见第 14 章），凝固点将降低 1.86×0.102＝0.190 ℃

由于酸的电离，每 kg 溶剂中所溶解粒子的总数大于 0.102 mol。而凝固点降低与所溶解粒子的总数有关，不管这些粒子是否带电荷。

设 α＝电离度。由于每摩尔酸加到溶液中达平衡时，将会有 α 摩尔的 H^+，(1－α)摩尔未电离的酸和 α 摩尔与酸共轭的阴离子碱。所溶解的粒子总数为(1＋α)摩尔。因此全部溶解粒子的质量摩尔浓度是没有考虑电离时质量摩尔浓度的(1＋α)倍。

凝固点降低＝(1＋α)(1.86)(0.102)＝(1.045)(1.86)(0.102)＝0.198 ℃

该溶液的凝固点是－0.198 ℃。

17.16　在一种溶液中，氯乙酸（$HC_2H_2O_2Cl$）的浓度为 0.0100 M，氯乙酸钠（$NaC_2H_2O_2Cl$）的浓度为 0.0020 M。求该溶液的$[H^+]$？已知氯乙酸的 $K_a=1.40\times10^{-3}$。

解 ☞　依照习题 17.9(d)的解题思路，假设氯乙酸根的浓度近似等于钠盐的浓度 0.0020 M，且氯乙酸的电离程度很小。设$[H^+]=x$，

$$[C_2H_2O_2Cl^-]=0.0020+x\approx0.0020 \qquad [HC_2H_2O_2Cl]=0.0100-x\approx0.0100$$

那么　$$x=[H^+]=K_a\frac{[HC_2H_2O_2Cl]}{[C_2H_2O_2Cl^-]}=(1.40\times10^{-3})\left(\frac{0.0100}{0.0020}\right)=7.0\times10^{-3}$$

检验：可以看到原假设不成立，所得的 x 值 7.0×10^{-3} 与 0.0020 或 0.0100 相比，不能忽略。故不应做简化假设，而需重新计算：

$$x=[H^+]=(1.40\times10^{-3})\left(\frac{0.0100-x}{0.0020-x}\right)$$

解一元二次方程，得$[H^+]=2.4\times10^{-3}$。

显然氯乙酸是一种强酸，以至于同离子效应也不能抑制其电离，使残留的酸量很小可以忽略。可想而知，它的 K_a 值相当大。

17.17 计算在 0.100 M 的 $HC_2H_3O_2$ 和 0.050 M 的 HCl 混合溶液中，$[H^+]$和$[C_2H_3O_2^-]$各为多少？已知 $HC_2H_3O_2$ 的 $K_a=1.75\times10^{-5}$。

解 HCl 提供的 H^+ 比 $HC_2H_3O_2$ 提供的 H^+ 多得多，因此可以以 HCl 的摩尔浓度作为 H^+ 的浓度，即$[H^+]=0.050$。这是同离子效应的另一个例子。

那么，如果$[C_2H_3O_2^-]=x$，则$[HC_2H_3O_2]=0.100-x\approx0.100$，并且

$$[C_2H_3O_2^-]=\frac{[HC_2H_3O_2]K_a}{[H^+]}=\frac{(0.100)(1.75\times10^{-5})}{0.050}=3.5\times10^{-5}$$

假设的检验：(1) 乙酸对$[H^+]$的贡献为 x，与 0.050 比较是非常小的；(2) x 与 0.100 比较也是非常小的。

17.18 计算在 0.100 M $HC_2H_3O_2$($K_a=1.75\times10^{-5}$)和 0.200 M HCN($K_a=4.93\times10^{-10}$)混合溶液中，$[H^+]$、$[C_2H_3O_2^-]$和$[CN^-]$各为多少？

解 这个问题同前一题相似，因为酸中之一的乙酸对溶液中总$[H^+]$的贡献完全占主导地位。这样的假设是基于 $HC_2H_3O_2$ 的 K_a 远大于 HCN 的 K_a。计算完成后，我们将检验这个假设。首先就像 HCN 不存在一样处理乙酸。

设$[H^+]=[C_2H_3O_2^-]=x$，则$[HC_2H_3O_2]=0.100-x\approx0.100$，并且

$$\frac{[H^+][C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]}=\frac{x^2}{0.100}=1.75\times10^{-5}\quad 得：x=1.32\times10^{-3}$$

假设的检验：x 的确比 0.100 小很多。

现在按上面所得的$[H^+]$建立 HCN 的平衡。设$[CN^-]=y$，则

$$[HCN]=0.200-y\approx0.200$$

$$y=[CN^-]=\frac{K_a[HCN]}{[H^+]}=\frac{(4.93\times10^{-10})(0.200)}{1.32\times10^{-3}}=7.5\times10^{-8}$$

假设的检验：(1) y 与 0.200 相比非常小；(2) HCN 电离产生的 H^+ 与 CN^- 相等(7.5×10^{-8})，与 $HC_2H_3O_2$ 电离产生的 H^+ (1.32×10^{-3})相比也是非常小的。

17.19 计算在 0.100 M HCOOH($K_a=1.77\times10^{-4}$)和 0.100 M HOCN($K_a=3.3\times10^{-4}$)的混合溶液中，$[H^+]$等于多少？

解 这个例子是两种弱酸对$[H^+]$都有贡献，不存在一种酸占主导而忽略另一种酸的情况。

	$HCOOH \rightleftharpoons$	H^+ +	HCO_2^-	$HOCN \rightleftharpoons$	H^+ +	OCN^-
M(初始)：	0.100	0	0	0.100	0	0
通过反应转变：	$-x$	$+x$	$+x$	$-y$	$+y$	$+y$
M(平衡)：	$0.100-x$	$x+y$	x	$0.100-y$	$\sim y$	y
近似M(平衡)：	0.100	$x+y$	x	0.100	$\sim y$	y

上面给出的最后一列数据，是基于 x 和 y 与 0.100 相比都很小的假设。

$$\frac{x(x+y)}{0.100}=1.77\times10^{-4}\qquad\frac{y(x+y)}{0.100}=3.3\times10^{-4}$$

用 HCOOH 的方程去除 HOCN 的方程，

$$\frac{y}{x}=\frac{3.3}{1.77}=1.86\qquad 得\ y=1.86x$$

用 HOCN 的方程减去 HCOOH 的方程，

$$\frac{y(x+y)-x(x+y)}{0.100}=1.5\times10^{-4}\quad 得\ y^2-x^2=1.5\times10^{-5}$$

将上方程与 $y=1.86x$ 联立，解得 $x=2.5\times10^{-3}$。则

$$y=1.86x=4.6\times10^{-3} \quad 且 \quad [H^+]=x+y=7.1\times10^{-3}$$

假设的检验：x 和 y 值均小于 0.100 的 10%（它们不到 10 %，此结果刚好在本章所允许的误差范围之内）。

水的电离

17.20 试计算已电离 1.31 %的 0.100 M $HC_2H_3O_2$ 溶液中的$[H^+]$和$[OH^-]$?

解 ☞
$$[H^+]=(0.0131)(0.100)=1.31\times10^{-3}$$
$$[OH^-]=\frac{1.00\times10^{-14}}{[H^+]}=\frac{1.00\times10^{-14}}{1.31\times10^{-3}}=7.6\times10^{-12}$$

注意：解题中假定$[H^+]$仅由 $HC_2H_3O_2$ 提供，而$[OH^-]$则是水电离产生的。显然，如果水电离提供 OH^-，它必须同时产生相同量的 H^+。隐含在本解法中的假设是，水电离产生的$[H^+]$(7.6×10^{-12} mol/L)同 $HC_2H_3O_2$ 电离产生的$[H^+]$相比可忽略不计。除了在极稀的溶液或极弱酸的溶液中以外，这种假设均成立。然而在计算$[OH^-]$时，水是其惟一的提供者，因此不能忽略。

17.21 试计算电离度为 4.1 %的 0.0100 M 氨溶液中的$[H^+]$和$[OH^-]$?

解 ☞
$$[OH^-]=(0.041)(0.0100)=4.1\times10^{-4}$$
$$[H^+]=\frac{1.00\times10^{-14}}{[OH^-]}=\frac{1.00\times10^{-14}}{4.1\times10^{-4}}=2.4\times10^{-11}$$

在此我们假设由水电离产生的$[OH^-]$（与$[H^+]$相等，为 2.4×10^{-11}）与 NH_3 电离产生的$[OH^-]$相比，可忽略不计。由于水是$[H^+]$的惟一来源，因此利用 K_w 计算$[H^+]$。通常，计算酸性溶液中的$[H^+]$，不考虑水的电离平衡；但利用 K_w 计算$[OH^-]$。相反，计算碱性溶液中的$[OH^-]$，也不考虑水的电离平衡；但利用 K_w 计算$[H^+]$。

17.22 试根据下面的$[H^+]$计算 pH 值：(a) 1×10^{-3} mol/L；(b) 5.4×10^{-9} mol/L。

解 ☞ (a) $pH=-\lg[H^+]=-\lg10^{-3}=3$

(b) $pH=-\lg[H^+]=-\lg(5.4\times10^{-9})=-\lg5.4+9=-0.73+9=8.27$

(b) 的解可以通过在一个电子计算器上输入 5.4×10^{-9}，然后按 LOG 键并改变结果的符号得到。此处(以及在后面的习题中)的表述在用对数表时是必需的。学生(他们几乎都有计算器)应该学习这些例题，以便对对数的原理有更好的理解。

17.23 假设(a) 4.9×10^{-4} N 的酸和(b) 0.0016 N 的碱完全电离，分别计算其 pH 值。

解 ☞ (a) $[H^+]=4.9\times10^{-4}$（参见第 12 章当量浓度的定义）

$$pH=-\lg[H^+]=-\lg(4.9\times10^{-4})=-\lg4.9-4=-0.69+4=3.31$$

(b) $[H^+]=\frac{10^{-14}}{[OH^-]}=\frac{10^{-14}}{1.6\times10^{-3}}$

$$pH=-\lg[H^+]=-\lg\frac{10^{-14}}{1.6\times10^{-3}}=-(-14-\lg1.6+3)=14+0.20-3=11.20$$

17.24 将下列 pH 值转换为$[H^+]$：(a) 4，(b) 3.6。

解 ☞ (a) $[H^+]=10^{-pH}=10^{-4}$

(b) $[H^+]=10^{-pH}=10^{-3.6}=10^{0.4-4}=10^{0.4}\times10^{-4}$

由对数表查得 $10^{0.4}=\text{antilg}\ 0.4=2.5$

因此$[H^+]=2.5\times10^{-4}$。

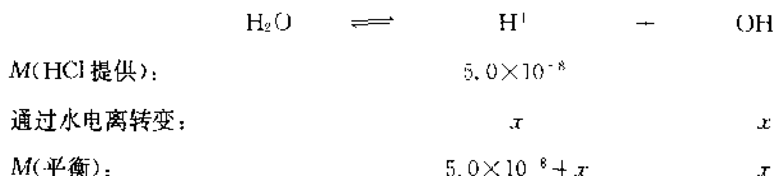
注意：负数(如-3.6或-0.6)不能直接使用对数表，因为对数表中的尾数都是正数。因此必须将负数的尾数化成正数：$-3.6=4.0-3.6-4.0=0.4-4.0$，然后再由对数表查得 0.4 是 2.5 的对数。

使用计算器，简单地输入 3.6，按"+/-"变为-3.6，然后按 INV-LOG 则得到答案。(并非所有的计算器都是一样的。如果本文所给出的说明不能操作，请参阅你的计算器的使用说明。)

17.25 (a) 5.0×10^{-8} M HCl，(b) 5.0×10^{-10} M HCl 的 pH 值各为多少?

解 ☞ (a) 如果只考虑 HCl 对溶液酸性的贡献，$[H^+]$将是 5.0×10^{-8}，pH 值将大于 7，这显然是不可能的。因为一种纯酸溶液，无论它有多稀，酸性也不可能比纯水小。在这个问题中必须考虑以

前处理酸溶液时忽略的某些因素，即水对整个酸性的贡献。因此就要求对水的平衡有一个彻底的分析。



	H_2O	$\rightleftharpoons$	H^+	+	OH^-
M(HCl 提供)：			5.0×10^{-8}		
通过水电离转变：			x		x
M(平衡)：			$5.0\times10^{-8}+x$		x

$$K_w=[H^+][OH^-]=(5.0\times10^{-8}+x)x=1.00\times10^{-14}$$

解二次方程得：$x=0.78\times10^{-7}$。所以，$[H^+]=5.0\times10^{-8}+x=1.28\times10^{-7}$，且

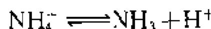
$$pH=-\lg(1.28\times10^{-7})=6.89$$

(b) 尽管在本题使用了(a)的解法，但是问题可以被简化。注意到 HCl 的浓度很稀，与水的电离相比，可以忽略 HCl 对$[H^+]$的贡献。由此可以直接写出：$[H^+]=1.00\times10^{-7}$ 及 pH=7.00。

水解作用

17.26 已知 NH_3 的 $K_b=1.75\times10^{-5}$，试计算 0.0100 M NH_4Cl 的水解程度?

解



$$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3+H^+$$

$$K_a=\frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]}=\frac{K_w}{K_b}=\frac{1.00\times10^{-14}}{1.75\times10^{-5}}=5.7\times10^{-10}$$

反应达平衡时，生成等量的 NH_3 和 H^+。设 $x=[NH_3]=[H^+]$，则

$$[NH_4^+]=0.0100-x\approx0.0100$$

且
$$K_a=\frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]} \quad 即 \quad 5.7\times10^{-10}=\frac{x^2}{0.0100}$$

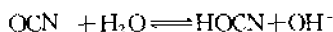
解得：$x=2.4\times10^{-6}$。

近似假设的检验：x 与 0.0100 相比是非常小的。

$$水解比例=\frac{已水解量}{总量}=\frac{2.4\times10^{-6}\ mol/L}{0.0100\ mol/L}=2.4\times10^{-4}=0.024\%$$

17.27 已知 HOCN 的 $K_a=3.5\times10^{-4}$，试计算 1.00 M NaOCN 的$[OH^-]$为多少?

解



$$OCN^-+H_2O \rightleftharpoons HOCN+OH^-$$

$$K_b=\frac{[OH^-][HCN]}{[OCN^-]}=\frac{K_w}{K_a}=\frac{1.00\times10^{-14}}{3.5\times10^{-4}}=2.9\times10^{-11}$$

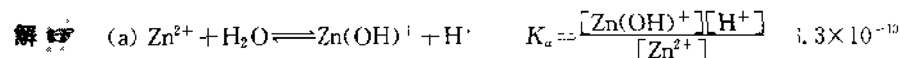
因为 OH^- 和 HOCN 的来源是水解反应，它们必须以等浓度存在。设 $x=[OH^-]=[HOCN]$，则 $[OCN^-]=1.00-x\approx1.00$

和
$$K_b=2.9\times10^{-11}=\frac{x^2}{1.00}$$

解得 $x=[OH^-]=5.4\times10^{-6}$

近似假设的检验：x 与 1.00 相比是非常小的。

17.28 Zn^{2+}的酸电离(水解)常数是 3.3×10^{-10}。(a) 计算 0.0010 M $ZnCl_2$ 溶液的 pH 值。(b) $Zn(OH)^+$的碱离解常数是多少?



解 (a) $Zn^{2+}+H_2O \rightleftharpoons Zn(OH)^++H^+ \qquad K_a=\frac{[Zn(OH)^+][H^+]}{[Zn^{2+}]}=3.3\times10^{-10}$

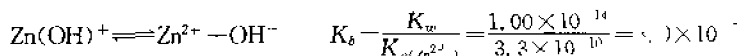
设 $x=[Zn(OH)^+]=[H^+]$，则$[Zn^{2+}]=0.0010-x\approx0.0010$

和$\frac{x^2}{0.0010}=3.3\times10^{-10}$ 即 $x=[H^+]=5.7\times10^{-7}$

$$pH=-\lg(5.7\times10^{-7})=-\lg10^{-6.24}=+6.24$$

检验近似假设：x 与 0.0010 相比是非常小的。

(b) Zn^{2+} 作为一种酸，是 $Zn(OH)^+$ 的共轭碱。对于碱的离解来说，



$$Zn(OH)^+ \rightleftharpoons Zn^{2+}+OH^- \qquad K_b=\frac{K_w}{K_{a(Zn^{2+})}}=\frac{1.00\times10^{-14}}{3.3\times10^{-10}}=3.0\times10^{-5}$$

17.29 已知 $HC_2H_3O_2$ 的 K_a 是 1.75×10^{-5}，NH_3 的 K_b 是 1.75×10^{-5}。计算 0.0100 M $NH_4C_2H_3O_2$ 的水解程度和 pH 值？

解☞　这是阳离子和阴离子两者都水解的例子。

对于 NH_4^+：
$$K_a=\frac{K_w}{K_{b(NH_3)}}=\frac{1.00\times10^{-14}}{1.75\times10^{-5}}=5.7\times10^{-10}$$

对于 $C_2H_3O_2^-$：
$$K_b=\frac{K_w}{K_{a(HC_2H_3O_2)}}=\frac{1.00\times10^{-14}}{1.75\times10^{-5}}=5.7\times10^{-10}$$

巧合的是，这两种离子水解常数是相同的，NH_4^+ 水解产生的 H^+ 与 $C_2H_3O_2^-$ 水解产生 OH^- 必定完全相等。水解产生的 H^+ 与 OH^- 互相中和以保持水的平衡，因此溶液是中性的，$[H^+]=[OH^-]=1.00\times10^{-7}$，pH 值为 7.00。

对于 NH_4^+ 的水解，
$$\frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]}=K_a=5.7\times10^{-10}$$

设 $x=[NH_3]$，则 $[NH_4^+]=0.0100-x$，且
$$\frac{x(1.00\times10^{-7})}{0.0100-x}=5.7\times10^{-10}\qquad 得\ x=5.7\times10^{-5}$$

$$NH_4^+\ 水解的百分数=\frac{5.7\times10^{-5}}{0.0100}\times100\ \%=0.57\ \%$$

因为两种离子水解常数是相同的，所以乙酸根离子水解百分数也一定为 0.57 %。

把这一结果同 17.26 题作比较，可见在有水解的阴离子存在下，NH_4^+ 水解的百分数较大。原因在于两种水解产物 H^+ 与 OH^- 结合生成水的平衡反应，使两种水解继续进行。

17.30 已知 NH_3 的 $K_b=1.75\times10^{-5}$，HOCN 的 $K_a=3.5\times10^{-4}$。试计算 0.100 M NH_4OCN 溶液的 pH 值？

解☞　正如 17.29 题那样，阳离子和阴离子都进行水解。由于 NH_3 的碱性比 HOCN 的酸性弱，所以 NH_4^+ 水解得多，溶液的 pH 值小于 7。为了保持电中性，$[NH_4^+]$ 与 $[OCN^-]$ 不能有明显的差别（这种平衡上的微小差别可以通过 $[H^+]$ 或 $[OH^-]$ 计算出来）。由此可见，$[NH_3]$ 实际上应与 $[HOCN]$ 一致，可以假设它们是相等的。

设 $x=[NH_3]=[HOCN]$，则 $[NH_4^+]=[OCN^-]=0.100-x$。

对于 NH_4^+：
$$K_a=\frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]}=\frac{K_w}{K_b}=\frac{1.00\times10^{-14}}{1.75\times10^{-5}}=5.7\times10^{-10}$$

并且
$$[H^+]=(5.7\times10^{-10})\left(\frac{0.100-x}{x}\right)\tag{1}$$

对于 OCN^-：
$$K_b=\frac{[HOCN][OH^-]}{[OCN^-]}=\frac{K_w}{K_a}=\frac{1.00\times10^{-14}}{3.5\times10^{-4}}=2.9\times10^{-11}$$

并且
$$[OH^-]=(2.9\times10^{-11})\left(\frac{0.100-x}{x}\right)\tag{2}$$

(1)、(2)两式相除，
$$\frac{[H^+]}{[OH^-]}=\frac{5.7\times10^{-10}}{2.9\times10^{-11}}=19.7\tag{3}$$

$[H^+]$ 和 $[OH^-]$ 也必须满足 K_w 的关系式：
$$[H^+][OH^-]=K_w=1.00\times10^{-14}\tag{4}$$

(3)、(4)两式相乘，得到
$$[H^+]^2=19.7\times10^{-14}\qquad [H^+]=4.4\times10^{-7}\qquad pH=-\lg[H^+]=6.36$$

近似假设的检验：只要 $[H^+]$ 和 $[OH^-]$ 比 $[NH_3]$ 和 $[HOCN]$ 小得多，$[NH_3]=[HOCN]$ 就成立。因此需解出 x、$[NH_3]$ 或 $[HOCN]$。从(1)中得
$$x=\frac{(5.7\times10^{-10})(0.100-x)}{[H^+]}=\frac{(5.7\times10^{-10})(0.100-x)}{4.4\times10^{-7}}\approx1.3\times10^{-4}\tag{5}$$

$[H^+]$ 和 $[OH^-]$ 与 x 相比是很小的。

由本题计算结果表明，pH 值与 NH_4OCN 的浓度是不相关的，实际上在足够高的浓度下也是正确的。然而正如(5)中所示，x 随初始浓度降低而减小。因此在非常低的浓度下，简化的假设不再成立。（本题也能根据电荷守恒原则求解，但解题过程变得非常复杂。）

多元酸

17.31 已知 H_2S 的 K_1 和 K_2 分别为 1.0×10^{-7} 和 1.2×10^{-13}。试计算 0.10 M H_2S 溶液 $[H^+]$ 等于多少？

解 大多数的 H^+ 来源于第一步电离：$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$。

设 $x=[H^+]=[HS^-]$，那么 $[H_2S]=0.10-x\approx0.10$。

$$K_1=\frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} \quad 或 \quad 1.0\times10^{-7}=\frac{x^2}{0.10} \quad 得 \quad x=1.0\times10^{-4}$$

近似假设的检验：(1) x 与 0.10 相比的确很小。(2)根据上面求出的 $[H^+]$ 和 $[HS^-]$，得出第二步电离的程度

$$[S^{2-}]=\frac{K_2[HS^-]}{[H^+]}=\frac{(1.2\times10^{-13})(1.0\times10^{-4})}{(1.0\times10^{-4})}=1.2\times10^{-13}$$

第二步电离程度是如此的小，以至于对第一步电离计算中用到的 $[H^+]$ 和 $[HS^-]$ 没有明显的增大和减小的影响。在多元酸溶液中，第二步电离得到的共轭碱的浓度数值上等于 K_2，在第二步电离程度小于 5 % 的时候，这个结果是通用的。

17.32 计算(a) 在 0.010 M $H_2C_8H_4O_4$ 溶液中，(b) 在 0.010 M $H_2C_8H_4O_4$ 和 0.020 M HCl 混合溶液中 $C_8H_4O_4^{2-}$ 的浓度。已知 $H_2C_8H_4O_4$（苯二甲酸）的电离常数是



$$H_2C_8H_4O_4 \rightleftharpoons H^+ + HC_8H_4O_4^- \quad K_1=1.3\times10^{-3}$$



$$HC_8H_4O_4^- \rightleftharpoons H^+ + C_8H_4O_4^{2-} \quad K_2=3.9\times10^{-6}$$

解 (a) 如果没有第二步电离，在 K_1 方程的基础上求得 $[H^+]$。

$$\frac{x^2}{0.010-x}=1.3\times10^{-3} \quad 即 \quad x=[H^+]=[HC_8H_4O_4^-]=3.0\times10^{-3}$$

注意必须解二次方程求 x。如果假定第二步电离不直接影响 $[H^+]$ 和 $[HC_8H_4O_4^-]$，那么

$$[C_8H_4O_4^{2-}]=\frac{K_2[HC_8H_4O_4^-]}{[H^+]}=\frac{(3.9\times10^{-6})(3.0\times10^{-3})}{3.0\times10^{-3}}=3.9\times10^{-6}$$

近似假设的检验：第二步电离相对于第一步是

$$\frac{3.9\times10^{-6}}{3.0\times10^{-3}}=1.3\times10^{-3}=0.13\ \%$$

这个结果是足够的小，证实了原假设成立。

(b) 假设溶液中的 $[H^+]$ 主要是由 HCl 提供，而且这种很大的同离子浓度抑制了苯二甲酸的电离，所以我们假设 $[H_2C_8H_4O_4]=0.010$。最方便使用的是 K_1K_2 表达式，因为该表达式除一项浓度以外其余浓度项都是已知的。

$$\frac{[H^+]^2[C_8H_4O_4^{2-}]}{[H_2C_8H_4O_4]}=K_1K_2=(1.3\times10^{-3})(3.9\times10^{-6})=5.1\times10^{-9}$$

$$[C_8H_4O_4^{2-}]=\frac{(5.1\times10^{-9})[H_2C_8H_4O_4]}{[H^+]^2}=\frac{(5.1\times10^{-9})(0.010)}{(0.020)^2}=1.3\times10^{-7}$$

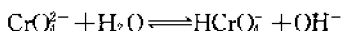
近似假设的检验：解第一步电离，

$$[HC_8H_4O_4^-]=\frac{K_1[H_2C_8H_4O_4]}{[H^+]}=\frac{(1.3\times10^{-3})(0.010)}{0.020}=6.5\times10^{-4}$$

由这步电离提供的 H^+ 等于 6.5×10^{-4} mol/L，的确少于 HCl 所提供 H^+ (0.020 mol/L) 的 10 %。第二步电离提供的 H^+ 仍旧很少。

17.33 已知 H_2CrO_4 的电离常数是 $K_1=0.18$，$K_2=3.2\times10^{-7}$。试计算 0.05 M K_2CrO_4 的水解程度？

解 多元酸盐的水解就像多元酸的电离一样，反应过程分步进行，通常第二步水解的程度与第一步相比是非常小的，这在本例中是尤其正确的。相对于第一步电离，H_2CrO_4 是相当强的酸。需关注的反应式是



$$CrO_4^{2-}+H_2O \rightleftharpoons HCrO_4^- + OH^-$$

应该指出，进行水解的 CrO_4^{2-} 的共轭酸是 $HCrO_4^-$，$HCrO_4^-$ 的电离常数是 K_2。上述反应碱的水解常数是 K_w/K_2。

$$\frac{[OH^-][HCrO_4^-]}{[CrO_4^{2-}]}=K_b=\frac{K_w}{K_2}=\frac{1.0\times10^{-14}}{3.2\times10^{-7}}=3.1\times10^{-8}$$

设 $x=[OH^-]=[HCrO_4^-]$，则$[CrO_4^{2-}]=0.005-x\approx0.005$，且

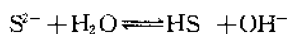
$$\frac{x^2}{0.005}=3.1\times10^{-8}\quad 得\quad x=1.2\times10^{-5}$$

$$水解百分数=\frac{1.2\times10^{-5}}{0.005}=2.4\times10^{-3}=0.24\ \%$$

近似假设的检验：x 与 0.005 相比的确很小。

17.34 已知 H_2S 的电离常数是 $K_1=1.0\times10^{-7}$，$K_2=1.2\times10^{-13}$。试问 0.0050 M Na_2S 溶液 pH 值是多少？

解答 与 17.33 题相似，生成 HS^- 的第一步水解是主要的。



$$S^{2-}+H_2O \rightleftharpoons HS^-+OH^-$$

$$K_b=\frac{[HS^-][OH^-]}{[S^{2-}]}=\frac{K_w}{K_2}=\frac{1.00\times10^{-14}}{1.2\times10^{-13}}=8.3\times10^{-2}$$

由于 K_b 值很大，不能假定 S^{2-} 的平衡浓度近似等于 0.0050 mol/L。事实上水解程度是如此之大，以至于大多数的 S^{2-} 都变成了 HS^-。

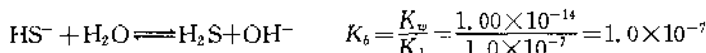
设 $x=[S^{2-}]$，则$[HS^-]=[OH^-]=0.0050-x$

$$\frac{(0.0050-x)^2}{x}=8.3\times10^{-2}\quad 解得\quad x=2.7\times10^{-4}$$

$$[OH^-]=0.0050-2.7\times10^{-4}=0.0047$$

$$pOH=-\lg(4.7\times10^{-3})=2.33\quad pH=14.00-2.33=11.67$$

近似假设的检验：考虑第二步水解：



$$HS^-+H_2O \rightleftharpoons H_2S+OH^-\qquad K_b=\frac{K_w}{K_1}=\frac{1.00\times10^{-14}}{1.0\times10^{-7}}=1.0\times10^{-7}$$

通过利用假设已求得的$[HS^-]$和$[OH^-]$，计算$[H_2S]$：

$$[H_2S]=\frac{K_b[HS^-]}{[OH^-]}=\frac{(1.0\times10^{-7})(4.7\times10^{-3})}{4.7\times10^{-3}}=1.0\times10^{-7}$$

第二步水解程度与第一步相比，$(1.0\times10^{-7})/(4.7\times10^{-3})$，可见第二步水解程度的确很小。

17.35 已知 H_3PO_4 的 K_1、K_2 和 K_3 分别为 7.52×10^{-3}、6.23×10^{-8}和 4.5×10^{-13}。试计算 0.0100 M H_3PO_4 溶液中的$[H^+]$、$[H_2PO_4^-]$、$[HPO_4^{2-}]$和$[PO_4^{3-}]$各为多少？

解答 首先假设 H^+来自第一步电离，并且假设由第一步电离生成的阴离子浓度不会因为第二步电离而明显降低。



$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^++H_2PO_4^-\quad K_1=7.52\times10^{-3}$$

设$[H^+]=[H_2PO_4^-]=x$，则$[H_3PO_4]=0.0100-x$，且

$$\frac{x^2}{0.0100-x}=7.52\times10^{-3}\quad 得\quad x=0.0057$$

然后利用上面求出的$[H^+]$和$[H_2PO_4^-]$来计算$[HPO_4^{2-}]$。



$$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^++HPO_4^{2-}\quad K_2=6.23\times10^{-8}$$

$$[HPO_4^{2-}]=\frac{K_2[H_2PO_4^-]}{[H^+]}=\frac{(6.23\times10^{-8})(0.0057)}{0.0057}=6.23\times10^{-8}$$

近似假设的检验：第二步电离程度与第一步相比，$(6.23\times10^{-8})/(5.7\times10^{-3})$，可见第二步电离程度的确很小。

下面利用上边求出的$[H^+]$和$[HPO_4^{2-}]$来计算$[PO_4^{3-}]$。



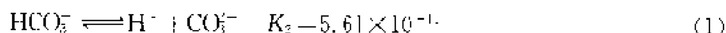
$$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^++PO_4^{3-}\quad K_3=4.5\times10^{-13}$$

$$[PO_4^{3-}]=\frac{K_3[HPO_4^{2-}]}{[H^+]}=\frac{(4.5\times10^{-13})(6.23\times10^{-8})}{5.7\times10^{-3}}=4.9\times10^{-18}$$

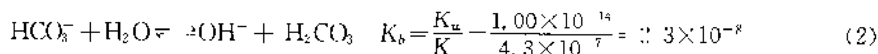
近似假设的检验：由于第三步电离，HPO_4^{2-} 减少了 4.9×10^{-18} mol/L，这个值与第二步电离结果 6.23×10^{-8} mol/L 相比，是微乎其微的。

17.36 已知 H_2CO_3 的K_1 和K_2 分别为 4.3×10^{-7}和 5.61×10^{-11}。试问 0.0100 M $NaHCO_3$ 的 pH 值是多少？

解 通常 H_2CO_3 在水溶液中与溶解的 CO_2 呈平衡状态，这里所给的 K_1 值是基于这两种中性物质的总浓度。由于对化学计量法或电荷平衡没有影响，所以解题时认为所有中性物质都以 H_2CO_3 形式存在。与 17.30 题类似，既存在一个使溶液呈酸性的反应（HCO_3^- 的电离），又存在一个使溶液呈碱性的反应（HCO_3^- 的水解）。



$$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-} \quad K_2=5.61\times10^{-11} \tag{1}$$



$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons OH^- + H_2CO_3 \quad K_b=\frac{K_w}{K_1}=\frac{1.00\times10^{-14}}{4.3\times10^{-7}}=2.3\times10^{-8} \tag{2}$$

[注意：由于 H_2CO_3 和 HCO_3^- 两者都与水解和 K_1 平衡有关，所以反应(2)的水解常数与 K_1 有关。]可以看到(2)式的平衡常数比(1)式的大，因此 pH 值一定大于 7。

假设中和之后[H^+]和[OH^-]两者很小，对于离子的电荷平衡没有明显影响。由于阳离子电荷保持 0.0100 M(Na^+ 的浓度)，因此仅通过维持各种碳酸盐阴离子电荷总数为固定数量，就能够保持电中性。换言之，由 HCO_3^- 转变成 H_2CO_3 减少了负电荷，而由 HCO_3^- 转变成 CO_3^{2-} 增加了负电荷。这就导致了下列条件：

$$[H_2CO_3]=[CO_3^{2-}]=x \qquad [HCO_3^-]=0.0100-2x\approx 0.0100$$

$$K_2=\frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}=\frac{[H^+]x}{0.0100}=5.61\times10^{-11} \tag{3}$$

$$K_b=\frac{[OH^-][H_2CO_3]}{[HCO_3^-]}=\frac{[OH^-]x}{0.0100}=2.3\times10^{-8} \tag{4}$$

(3)和(4)式相乘，再利用[H^+][OH^-]＝1.00×10^{-14}，得

$$\frac{(1.00\times10^{-14})x^2}{(0.0100)^2}=(5.61\times10^{-11})(2.3\times10^{-8}) \quad x=1.14\times10^{-4}$$

近似假设的检验：$2x$ 与 0.0100 相比的确很小。

再重新看(3)，

$$[H^+]=\frac{(5.61\times10^{-11})[HCO_3^-]}{[CO_3^{2-}]}=\frac{(5.61\times10^{-11})(0.0100)}{1.14\times10^{-4}}=4.9\times10^{-9}$$

$$pH=-\lg[H^+]=-\lg4.9+9=-0.69+9=8.31$$

检验：[H^+]和[OH^-]都比 x 小，且对电荷平衡没有明显影响。

另外，也可以从 K_1 平衡计算[H^+]，结果相同。

缓冲溶液、指示剂和滴定

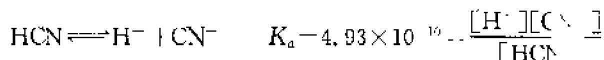
17.37 需要一种 pH＝8.50 的缓冲溶液。(a) 用 0.0100 mol 的 KCN 和实验室中常用的无机试剂，如何制备 1 L 的缓冲溶液？HCN 的 $K_a=4.93\times10^{-10}$。(b) 将 5×10^{-5} mol $HClO_4$ 加入到 100 mL 缓冲溶液中，pH 值会改变多少？(c) 将 5×10^{-5} mol NaOH 加入到 100 mL 缓冲溶液中，pH 值会改变多少？(d) 将 5×10^{-5} mol NaOH 加入到 100 mL 水中，pH 值会改变多少？

解 (a) 计算所需要的[H^+]：

$$\lg[H^+]=-pH=-8.50=0.50-9.00$$

$$[H^+]=\text{antilog}0.50\times\text{antilog}(-9.00)=3.2\times10^{-9}$$

缓冲溶液可以通过将 CN^-（弱碱）和 HCN（弱酸）按适当的比例混合，使之满足 HCN 的电离常数。



$$HCN \rightleftharpoons H^+ + CN^- \qquad K_a=4.93\times10^{-10}=\frac{[H^+][CN^-]}{[HCN]}$$

因此

$$\frac{[CN^-]}{[HCN]}=\frac{K_a}{[H^+]}=\frac{4.93\times10^{-10}}{3.2\times10^{-9}}=0.154 \tag{1}$$

CN^- 与 HCN 的这一比值，可以通过用强酸（如 HCl）中和部分 CN^- 生成等量的 HCN 的方法得到。两种氰化物的总和是 0.0100 mol。设 x=[HCN]，则[CN^-]＝$0.0100-x$。代入(1)式中，

$$\frac{0.0100-x}{x}=0.154 \quad 得 \quad x=0.0087 \quad 0.0100-x=0.0013$$

因而缓冲溶液可以通过溶解 0.0100 mol KCN 和 0.0087 mol HCl 于足够的水中，并稀释到 1 L 体积而得到。

(b)100 mL 缓冲溶液含有：(0.0087 mol/L)(0.100 L)＝8.7×10^{-4} mol HCN；(0.0013 mol/L)×(0.100 L)＝1.3×10^{-4} mol CN^-。

加入 5×10^{-5} mol 强酸，将有较多的 CN^- 转变成 HCN。HCN 最后的数量是

$$(8.7\times10^{-4})+(0.5\times10^{-4})=9.2\times10^{-4}\ \text{mol}$$

CN^- 最后的数量是

$$(1.3\times10^{-4})-(0.5\times10^{-4})=0.8\times10^{-4}\ \text{mol}$$

欲求$[H^+]$，仅需要两者的浓度比

$$[H^+]=K_a\frac{[HCN]}{[CN^-]}=(4.93\times10^{-10})\left(\frac{9.2}{0.8}\right)=5.7\times10^{-9}$$

$$pH=-\lg[H^+]=9-0.76=8.24$$

酸的加入使 pH 从 8.50 降至 8.24，即 0.26 个 pH 单位。

(c)加入 5×10^{-5} mol 强碱，将有等量的 HCN 转变成 CN^-。

HCN 最后的数量＝$(8.7\times10^{-4})-(0.5\times10^{-4})=8.2\times10^{-4}$ mol

CN^- 最后的数量＝$(1.3\times10^{-4})+(0.5\times10^{-4})=1.8\times10^{-4}$ mol

$$[H^+]=K_a\frac{[HCN]}{[CN^-]}=(4.93\times10^{-10})\left(\frac{8.2}{1.8}\right)=2.2\times10^{-9}$$

$$pH=-\lg[H^+]=9-0.34=8.66$$

碱的加入使 pH 从 8.50 升至 8.66，即 0.16 个 pH 单位。

(d)
$$[OH^-]=\frac{5\times10^{-5}\ \text{mol}}{0.100\ \text{L}}=5\times10^{-4}\ \text{M}$$

$$pOH=-\lg[OH^-]=4-0.70=3.30,\quad pH=14.00-pOH=10.70$$

纯水的 pH＝7.00，由于加入碱使 pH 升高 10.70－7.00＝3.70 个 pH 单位，与缓冲溶液中 pH 的微小升高形成了鲜明的对比。

17.38 在 pH＝7.00 的缓冲溶液中加入 0.00010 mol H_3PO_4，试求出 H_3PO_4、$H_2PO_4^-$、HPO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 四种组分的平衡浓度？已知磷酸的 K_1、K_2 和 K_3 分别是 7.52×10^{-3}、6.23×10^{-8}和 4.5×10^{-13}。

解 与以前加入强酸或强碱的问题大不相同，可以假定加入磷酸后溶液 pH 值不变，尤其在溶液事前已经充分缓冲的情况下，再加入少量 H_3PO_4 不会改变溶液的 pH 值。那么如果$[H^+]$已定，所求的两组分浓度比可以从各自的离解常数方程中计算出来。

$$\frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]}=K_1$$

$$\frac{[H_3PO_4]}{[H_2PO_4^-]}=\frac{[H^+]}{K_1}=\frac{1.00\times10^{-7}}{7.52\times10^{-3}}=1.33\times10^{-5}$$

$$\frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}=K_2$$

$$\frac{[H_2PO_4^-]}{[HPO_4^{2-}]}=\frac{[H^+]}{K_2}=\frac{1.00\times10^{-7}}{6.23\times10^{-8}}=1.61$$

$$\frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]}=K_3$$

$$\frac{[HPO_4^{2-}]}{[PO_4^{3-}]}=\frac{[H^+]}{K_3}=\frac{1.00\times10^{-7}}{4.5\times10^{-13}}=2.2\times10^{5}$$

因为$[H_3PO_4]/[H_2PO_4^-]$比值很小而$[HPO_4^{2-}]/[PO_4^{3-}]$比值很大，几乎所有的物质都以 $H_2PO_4^-$ 和 HPO_4^{2-} 的形式存在。这两种离子的总数差不多等于 0.00010 mol，如果溶液的总体积是 1 L，这两种离子浓度的总和将是 0.00010 mol/L。

设 $x=[HPO_4^{2-}]$，则$[H_2PO_4^-]=0.00010-x$。那么

$$\frac{[H_2PO_4^-]}{[HPO_4^{2-}]}=1.61\quad 即\quad \frac{0.00010-x}{x}=1.61$$

解得　$x=[HPO_4^{2-}]=3.8\times10^{-5}$

$[H_2PO_4^-]=0.00010-x=6.2\times10^{-5}$

$[H_3PO_4]=(1.33\times10^{-5})[H_2PO_4^-]=(1.33\times10^{-5})(6.2\times10^{-5})=8.2\times10^{-10}$

$$[PO_4^{3-}]=\frac{[HPO_4^{2-}]}{2.2\times10^{5}}=\frac{3.8\times10^{-?}}{2.2\times10^{?}}=1.7\times10^{-10}$$

阐述相对浓度时,为方便起见选溶液总体积为 1 L。显然对于所选择的任何总体积,浓度比都是相同的。

17.39 $HC_2H_3O_2$ 的 $K_a=1.75\times10^{-5}$ 用 0.0200 M 的 NaOH 滴定 4[illegible] mL、0.0100 M 的 $HC_2H_3O_2$,试计算滴加以下 NaOH 溶液后体系的 pH? (a) 3.[illegible] mL,(b) 10.0 mL,(c) 20.0 mL,(d) 30.0 mL。

解 ☞　按表 17-2 的方案记录加入 NaOH 后各组分的变化情况。

17-2　加入 NaOH 后各组分的变化情况

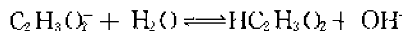
		(a)	(b)	(c)	(d)
加入碱的量/L	0	0.0030	0.0100	[illegible]0200	0.0300
总体积/L	0.0400	0.0430	0.0500	[illegible]0600	0.0700
中和前 $n(HC_2H_3O_2)$	4.00×10^{-4}	4.00×10^{-4}	4.00×10^{-4}	4 [illegible]$\times10^{-4}$	4.00×10^{-4}
加入 $n(OH^-)$,由第一行数据相应×0.0200 M得到	$0.[illegible]\times10^{-?}$	0.60×10^{-4}	2.00×10^{-4}	4 [illegible]$\times10^{-4}$	6.00×10^{-4}
生成 $n(C_2H_3O_2^-)$	0.0×10^{-4}	0.60×10^{-4}	2.00×10^{-4}	4 [illegible]$\times10^{-4}$	4.00×10^{-4}
剩余 $n(HC_2H_3O_2)$	4.00×10^{-4}	3.40×10^{-4}	2.00×10^{-4}	x	y
过量 $n(OH^-)$					2.00×10^{-4}

注意:被中和的乙酸的量(即 $C_2H_3O_2^-$ 的量)与加入的 OH^- 的量有关,直到完全中和。当酸被中和后,再加入的 OH^- 将在溶液中积蓄。接近终点时,剩余 $HC_2H_3O_2$ 的[illegible]值可由其初始量减去 $C_2H_3O_2^-$ 的量而获得。但是达到或超过终点,$[HC_2H_3O_2]$却不等于零,而[illegible]从水解平衡中得到。(a)和(b) 在此不需要共轭酸碱的绝对浓度,仅需要它们的比例。

	(a)	(b)
$[H^+]=\frac{K_a[HC_2H_3O_2]}{[C_2H_3O_2^-]}$	$\frac{(1.75\times10^{-5})(3.40)}{0.60}$ $=9.9\times10^{-5}$	$\frac{(1[illegible]\times10^{-5})(2.00)}{2.00}$ 1.75×10^{-5}
$pH=-\lg[H^+]$	4.00	4.76

(c)
$$M(C_2H_3O_2^-)=\frac{4.00\times10^{-4}\ mol}{0.0600\ L}=6.7\times10^{-3}\ mol/L$$

在终点溶液与 6.7×10^{-3}M $NaC_2H_3O_2$ 相同。考虑 $NaC_2H_3O_2$ 的水解:



$$C_2H_3O_2^- + H_2O \rightleftharpoons HC_2H_3O_2 + OH^-$$

设$[HC_2H_3O_2]=[OH^-]=x$,$[C_2H_3O_2^-]=6.7\times10^{-3}-x\approx6.7\times10^{-3}$ 那么

$$\frac{[HC_2H_3O_2][OH^-]}{[C_2H_3O_2^-]}=\frac{x^2}{6.7\times10^{-3}}=K_b=\frac{1.00\times10^{-14}}{1.75\times10^{-5}}\quad 得\quad x=[illegible].96\times10^{-6}$$

近似假设的检验:x 与 6.7×10^{-3}相比的确很小。

$pOH=-\lg[OH^-]=-\lg(1.9\times10^{-6})=6-0.28=5.72$, $pH=14.[illegible]-5.72=8.28$

(d) 由于 OH^- 的加入量超过完全中和乙酸所需的量,可知

$$M(OH^-)=\frac{2.0\times10^{-4}\ mol}{0.070\ L}=2.9\times10^{-3}\ mol/L$$

因此 $pOH=-\lg[OH^-]=-\lg(2.9\times10^{-3})=2.54$, $pH=14.00-2.54=1[illegible]6$

17.40 试对于 0.0100 M NaOH 滴定 50.0 mL、0.0100 M $HC_2H_2O_2Cl$($K_a=1.40\times10^{-3}$)滴定曲线,计算消耗 2.0 mL NaOH 时对应点的 pH 值?

解 ☞　本题不采用 17.39 题简化问题的假设。如果生成的氯乙酸根离子的量等于所加入的 NaOH 的量,则有:

加入的 OH^- 的量 $=(0.0020\ L)(0.010\ mol/L)=2.0\times10^{-5}$ mol

总体积=0.0520 L

$$M(C_2H_2O_2Cl^-)=\frac{2.0\times10^{-5}\ mol}{0.0520\ L}=3.8\times10^{-4}\ mol/L \quad (1)$$

$$M(HC_2H_2O_2Cl)=\frac{(0.0500\ L)(0.0100\ mol/L)}{0.0520\ L}-3.8\times10^{-4}\ mol/L=9.2\times10^{-3}\ mol/L \quad (2)$$

$$[H^+]=\frac{K_a[HC_2H_2O_2Cl]}{[C_2H_2O_2Cl^-]}=\frac{(1.40\times10^{-3})(9.2\times10^{-3})}{3.8\times10^{-4}}=3.4\times10^{-2} \quad (3)$$

这个答案明显是荒谬的，因为$[H^+]$不可能超过酸的初始摩尔浓度。显然氯乙酸根离子的量应大于所加入碱的量。这与该酸相对强的酸性和甚至在滴定前就发生电离有关。从数学角度要考虑电中性的平衡，由于溶液中阴阳离子电荷必须相等。

$$[H^+]+[Na^+]=[C_2H_2O_2Cl^-]+[OH^-] \quad (4)$$

在这种情况下，把(4)式中$[OH^-]$项略去是没有问题的，因为它比其他任何项都小得多。$[Na^+]$由NaOH加入量和溶液总体积得到。

$$[Na^+]=\frac{2.0\times10^{-5}}{0.0520}=3.8\times10^{-4} \quad (5)$$

氯乙酸根离子的量可由(4)和(5)且忽略$[OH^-]$得到。

$$[C_2H_2O_2Cl^-]=3.8\times10^{-4}+[H^+] \quad (6)$$

未电离酸的浓度可由酸的总摩尔浓度(包括它的离子)减去$[C_2H_2O_2Cl^-]$得到。

$$[HC_2H_2O_2Cl]=\frac{(0.0100)(0.0500)}{0.0520}-(3.8\times10^{-4}+[H^+])=9.2\times10^{-3}-[H^+] \quad (7)$$

注意：(6)和(7)与(1)和(2)的不同之处仅在于包含了$[H^+]$。

现在回到酸的电离平衡：

$$[H^+]=\frac{K_a[HC_2H_2O_2Cl]}{[C_2H_2O_2Cl^-]}=\frac{(1.40\times10^{-3})(9.2\times10^{-3}-[H^+])}{3.8\times10^{-4}+[H^+]}$$

解二次方程得 $[H^+]=2.8\times10^{-3}$，$pH=-\lg[H^+]=2.55$。

在处理部分中和问题时，$[H^+]$或$[OH^-]$与溶液中的其他离子浓度相比不能被忽略，则使解题过程变得复杂化。一般的弱酸在滴定初始阶段均属此类情况。

17.41 一种酸碱指示剂的$K_a=3.0\times10^{-5}$，它的酸式是红色，碱式是兰色。(a) 为了使指示剂从75 %的红色变到75 %的兰色，pH值必须变化多少？(b) 该指示剂适合于图17－1a和17－1b的哪一种滴定？

解 (a)
$$[H^+]=\frac{K_a[酸]}{[碱]}$$

75 %红色：
$$[H^+]=\frac{(3.0\times10^{-5})(75)}{25}=9.0\times10^{-5}\quad pH=4.05$$

75 %兰色：
$$[H^+]=\frac{(3.0\times10^{-5})(25)}{75}=1.0\times10^{-5}\quad pH=5.00$$

pH变化：5.00－4.05=0.95。

(b) 指示剂在pH值为4～5的范围内改变颜色。在图17－1b中的两种滴定均用HCl作滴定剂，在这个范围pH快速下降，因此这种指示剂对两者都适用。图17－1a中用NaOH滴定HCl时，pH值在此范围迅速升高，也可以使用这种指示剂。然而这种指示剂不适于NaOH滴定$HC_4H_7O_3$，指示剂在到达滴定终点前已从红变兰。

补充习题

注意：1. 在不同的教材中所给出的平衡常数可能略有不同。本书选用的平衡常数均取自于同一平衡常数表，并且算出的答案均以题中给出的平衡常数为依据。除特殊说明外，温度均设定为25 ℃。

2. 在酸和碱、水解作用、多元酸和缓冲剂各节靠后的一些习题中涉及多级平衡。但在离子

平衡的近似处理中可以忽略多级平衡。

酸和碱

17.42 某一反应可用酸催化，在水中 0.1 M 酸溶液的催化活性按以下顺序递减：HCl、HCOOH 和 $HC_2H_3O_2$。在无水氨中发生同样的反应时，0.1 M 的三种酸溶液的催化活性却相同。试给予合理解释？

解 ☞ 在水中催化活性的顺序与酸的强度相同。在无水氨中，因为氨与水比是较强的碱，能更有效地接受质子，所以三种酸都成为强酸。

17.43 氨基乙酸主要以 $^+NH_3CH_2COO^-$ 形式存在。试写出：(a) 它的共轭碱；(b) 它的共轭酸。

解 ☞ (a) $NH_2CH_2COO^-$；(b) $^+NH_3CH_2COOH$

17.44 在 BeF_2 和 $2F^-$ 生成 BeF_4^{2-} 的反应中，哪一个反应物是 Lewis 酸，哪一个是 Lewis 碱？

解 ☞ BeF_2 是酸，F^- 是碱。

17.45 在某溶剂中，硝酸的共轭酸失去一水分子。试用 Lewis 酸碱理论解释，产物仍然是一个酸？

解 ☞ $HNO_3 + H^+ \longrightarrow H_2O + NO_2^+$（见下面的结构式）

$\ddot{O}=\dot{N}=\ddot{O}$: N 可以从 sp 杂化变为 sp^2 杂化，为碱的电子对提供一个空轨道（注意 CO_2 在 17.8 题中有类似行为）。

17.46 与水作溶剂相比，乙酸在下列溶剂中是较弱酸还是较强酸？(a) 联氨（N_2H_4）；(b) 二氧化硫（SO_2）；(c) 甲醇（CH_3OH）；(d) 液态氢氰酸（HCN）；(e) 液态硫酸（H_2SO_4）。

解 ☞ (a) 较强；(b) 较弱；(c) 较弱；(d) 较弱；(e) 较弱

17.47 已知甲酸的相对密度是 1.22 g/cm³。纯甲酸的自电离常数 $K=[HCOOH_2^+][HCOO^-]$，在室温下估计为 10^{-6}。试求出纯甲酸（HCOOH）中甲酸分子转化成甲酸根离子的百分数

解 ☞ 0.004 %

17.48 已知在 0.10 M 甲酸溶液中有 4.2 % 的甲酸（HCOOH）电离。试求甲酸的电离常数？

解 ☞ 1.8×10^{-4}

17.49 某乙酸溶液电离度为 1.0 %。试求乙酸的摩尔浓度和溶液的$[H^+]$各为多少？已知 $HC_2H_3O_2$ 的 K_a 是 1.75×10^{-5}。

解 ☞ 0.17 M，1.7×10^{-3}

17.50 氨在水中的电离常数是 1.75×10^{-5}。求：(a) 电离度；(b) 0.08 M NH_3 溶液的$[OH^-]$？

解 ☞ (a) 1.5 %；(b) 1.2×10^{-3}

17.51 氯乙酸是一元酸，$K_a=1.40\times10^{-3}$。试计算 0.10 M 这种酸溶液的凝固点？假设摩尔浓度和质量摩尔浓度相等。

解 ☞ −0.21 ℃

17.52 往 0.050 M 氨溶液中加入足够的 NH_4Cl，使得$[NH_4^+]=0.100$，求该溶液的$[OH^-]$等于多少？已知氨的 $K_b=1.75\times10^{-5}$。

解 ☞ 8.8×10^{-6}

17.53 1 L 溶液中含有 0.080 mol $HC_2H_3O_2$ 和 0.100 mol $NaC_2H_3O_2$，求该溶液的$[H^+]$等于多少？已知 $HC_2H_3O_2$ 的 $K_a=1.75\times10^{-5}$。

解 ☞ 1.4×10^{-5}

17.54 一种 0.0250 M 的一元酸溶液的凝固点是 −0.060 ℃，求该酸的 K_a 和 pK_a 值。假设在这种低浓度情况下质量摩尔浓度与摩尔浓度相等。

解 ☞ 3.0×10^{-3}，2.52

17.55 某溶液含有 0.0200 M NH_3 和 0.0100 M KOH，它的$[NH_4^+]$等于多少？已知 NH_3 的 $K_b=1.75\times10^{-5}$。

解 ☞ 3.5×10^{-5}

17.56 若使溶液的$[OH^-]=1.5\times10^{-3}$,NH_3 的摩尔浓度应为多少? 已知 NH_3 的 $K_b=1.75\times10^{-5}$。

解 ☞ 0.13 M

17.57 某溶液含有 0.015 M HCOOH 和 0.020 M HCl,它的$[HCOO^-]$等于多少? 已知 HCOOH 的 $K_a=1.8\times10^{-4}$。

解 ☞ 1.4×10^{-4}

17.58 某溶液含有 0.030 M $HC_3H_5O_3$ 和 0.100 M HOC_6H_5,其中的$[H^+]$、$[C_3H_5O_3^-]$和$[OC_6H_5^-]$分别等于多少? 已知 $HC_3H_5O_3$ 和 HOC_6H_5 的 K_a 值分别为 3.1×10^{-4} 和 1.05×10^{-10}。

解 ☞ $[H^+]=9.6\times10^{-4}$, $[C_3H_5O_3^-]=9.6\times10^{-4}$, $[OC_6H_5^-]=1.1\times10^{-8}$

17.59 在 200 mL 水中溶解氨和吡啶各 0.0050 mol,该溶液的$[OH^-]$等于多少? 铵离子(NH_4^+)和吡啶鎓离子($C_5H_5NH^+$)的浓度各为多少? 已知氨和吡啶的 K_b 值分别为 1.75×10^{-5} 和 1.78×10^{-9}。

解 ☞ $[OH^-]=[NH_4^+]=6.6\times10^{-4}$, $[C_5H_5NH^+]=6.7\times10^{-8}$

17.60 对于具有酸性常数 K_a 的一元弱酸溶液,当电离度小于 10 %时,该酸的最小浓度 C 等于多少?

解 ☞ $C=90K_a$

17.61 已知氯乙酸的 $K_a=1.40\times10^{-3}$, 0.0065 M 该酸的电离度等于多少?

解 ☞ 37 %

17.62 已知二氯乙酸的 $K_a=3.32\times10^{-2}$,当溶液的$[H^+]=8.5\times10^{-3}$时,该酸的浓度等于多少?

解 ☞ 1.07×10^{-2} M

17.63 某溶液含有 0.200 M 二氯乙酸和 0.100 M 二氯乙酸钠,试计算其$[H^+]$等于多少? 已知二氯乙酸的 $K_a=3.32\times10^{-2}$。

解 ☞ 0.039

17.64 往 1 L、0.100 M 二氯乙酸溶液中加入多少固体二氯乙酸钠,才能使溶液的$[H^+]$减少到 0.030? 已知二氯乙酸的 $K_a=3.32\times10^{-2}$,计算过程中忽略加入盐所引起的体积增加。

解 ☞ 0.047 mol

17.65 计算 0.0100 M HCl 和 0.0100 M $HC_2HO_2Cl_2$ 的混合溶液中$[H^+]$和$[C_2HO_2Cl_2^-]$各为多少? $HC_2HO_2Cl_2$(二氯乙酸)的 $K_a=3.32\times10^{-2}$。

解 ☞ 0.0167, 0.0067

17.66 计算 0.0200 M $HC_2H_3O_2$ 和 0.0100 M $HC_7H_5O_2$ 的混合溶液中$[H^+]$、$[C_2H_3O_2^-]$和$[C_7H_5O_2^-]$各为多少? 已知 $HC_2H_3O_2$ 和 $HC_7H_5O_2$ 的 K_a 值分别为 1.75×10^{-5} 和 6.46×10^{-5}。

解 ☞ 1.00×10^{-3}, 3.5×10^{-4}, 6.5×10^{-4}

17.67 液氨轻微电离。在−50 ℃,它的离子积 $K_{NH_3}=[NH_4^+][NH_2^-]=10^{-30}$。试求出每 mm^3 纯液氨中有多少氨化物离子(NH_2^-)?

解 ☞ 6.0×10^2

17.68 在−50 ℃时,1 L 液氨中溶解氯化铵和氨基钠各 10.0 g。试求该溶液中铵离子的摩尔浓度(参见上题条件)?

解 ☞ 1.4×10^{-29} M

水的电离

17.69 在完全电离条件下,计算下列溶液的 pH 和 pOH 值:(a) 0.00345 N 酸,(b) 0.000775 N 酸,(c) 0.00886 N 碱

解 ☞ (a) pH=2.46, pOH=11.54;(b) 3.11, 10.89;(c) 11.95, 2.05

17.70 将下列 pH 值换算成$[H^+]$:(a) 4,(b) 7,(c) 2.50,(d) 8.26。

解 ☞ (a) 10^{-4};(b) 10^{-7};(c) 3.2×10^{-3};(d) 5.5×10^{-9}

17.71 某 HNO_3 溶液的$[H^+]=1\times10^{-3}$;某 NaOH 溶液的$[H^+]=1\times10^{-12}$。它们的摩尔浓度和 pH 值各为多少?

解 ☞ HNO_3：0.001 M，pH=3；NaOH：0.01 M，pH=12

17.72 0.0010 M 的某一元酸溶液，电离度为 4.2 %，计算溶液的$[H^+]$、$[OH^-]$、pH 值和该酸的 K_a 和 pK_a 值？

解 ☞ $[H^+]=4.2\times10^{-5}$，$[OH^-]=2.4\times10^{-10}$，pH=4.38，$K_a=1.8\times10$ [illegible]，$pK_a=5.74$

17.73 0.10 N 的某弱碱溶液，电离度为 1.3 %。计算溶液的$[OH^-]$、$[H^+]$、pH 值各为多少？

解 ☞ $[OH^-]=1.3\times10^{-3}$，$[H^+]=7.7\times10^{-12}$，pH=11.11

17.74 0.010 mol/L HCl 溶液的 pH 值为多少？往 1 L 该溶液中加入 0.020 mol $NaC_2H_3O_2$ 后，溶液的 pH 值变为多少？已知 $HC_2H_3O_2$ 的 $K_a=1.75\times10^{-5}$。

解 ☞ 初始 pH=2.0，最后 pH=4.76

17.75 在生理温度 37 ℃时，$K_w=2.4\times10^{-14}$。计算在该温度下水的中性点的 pH 值，此时 H^+ 和 OH^- 的浓度相等？

解 ☞ 6.81

17.76 计算 1.0×10^{-7} M NaOH 的 pH 值？此时用于中和水中 H^+ 及用于使溶液呈碱性的 NaOH 的百分数各占多少？

解 ☞ 7.21，中和 38 %，剩余 62 %

17.77 计算 7.0×10^{-8} M 乙酸溶液的 pH 值？未电离的乙酸的浓度是多少？已知乙酸的 $K_a=1.75\times10^{-5}$（提示：假设在解出的$[H^+]$条件下乙酸基本上完全电离）。

解 ☞ 6.85，5.6×10^{-10} M

17.78 0.0100 M 苯胺（$C_6H_5NH_2$）溶液的$[OH^-]$等于多少？0.0100 M 盐酸苯胺（含有 $C_6H_5NH_3^+$ 离子）溶液的$[OH^-]$又等于多少？苯胺的碱式电离常数 $K_b=4.3\times10^{-10}$。

解 ☞ 2.1×10^{-6}，2.1×10^{-11}

17.79 计算 0.0100 M KCN 溶液的水解百分数？已知 HCN 的 $K_a=4.93\times10^{-10}$。

解 ☞ 4.5 %

17.80 已知肼（N_2H_4）的碱式电离常数是 9.6×10^{-7}，N_2H_5Cl 是肼的共轭酸。求 0.1[illegible] M N_2H_5Cl 的水解百分数？

解 ☞ 0.032 %

17.81 求适当浓度的吡啶乙酸盐$[(C_5H_5NH)(C_2H_3O_2)]$溶液的 pH 值？已知乙酸和吡啶鎓离子的 K_a 分别是 1.75×10^{-5}和 5.6×10^{-6}。

解 ☞ 5.00

17.82 某 0.25 M 氯化吡啶（$C_5H_6N^+Cl^-$）溶液的 pH 值为 2.93，试问吡啶（C_5H_5N）的碱式电离常数 K_b 等于多少？

解 ☞ 1.8×10^{-9}

17.83 已知 Fe^{3+} 转化为 $Fe(OH)^{2+}$ 和 H^+ 的酸式电离常数 $K_a=6.5\times10^{-3}$。求在稀溶液中，至少 Fe(Ⅲ) 总数的 95 %以 Fe^{3+} 形式存在时，溶液的最大 pH 值为多少？

解 ☞ 0.91

17.84 浓度为 0.010 M 的 $PuO_2(NO_3)_2$ 溶液的 pH 值为 3.80。求 PuO_2^{2+} 的水解常数 K_a 和 PuO_2OH^+ 的 K_b 各为多少？

解 ☞ $K_a=2.5\times10^{-6}$，$K_b=4.0\times10^{-9}$

17.85 求 1.00×10^{-3} M 苯酚钠（$NaOC_6H_5$）溶液的 pH 值？已知 HOC_6H_5 的 $K_a=1.$[illegible]$\times10^{-10}$。

解 ☞ 10.39

17.86 求 0.0100 M NH_4CN 溶液的$[H^+]$和$[CN^-]$各为多少？已知 HCN 的 $K_a=4.$[illegible]$\times10^{-10}$，NH_3 的 $K_b=1.75\times10^{-5}$。

解 ☞ 5.3×10^{-10}，4.8×10^{-3}

多元酸

17.87　已知 H_2S 的 $K_1=1.0\times10^{-7}$，求 0.050 M H_2S 溶液的$[H^+]$？

解 ☞　7.1×10^{-5}

17.88　已知 H_2S 的 $K_2=1.2\times10^{-13}$，求 0.050 M H_2S 溶液的$[S^{2-}]$？

解 ☞　1.2×10^{-13}

17.89　求 0.050 M H_2S 和 0.0100 M HCl 混合溶液的$[S^{2-}]$等于多少？可利用 17.87 和 17.88 题的数据。

解 ☞　6.0×10^{-16}

17.90　(a) 计算上题溶液中的$[HS^-]$等于多少？(b) 如果加入足够量的氨使溶液成为 pH＝4.37 的缓冲体系，那么 S^{2-} 和 HS^- 的浓度各为多少？

解 ☞　(a) 5.0×10^{-7}；(b) $[S^{2-}]=3.3\times10^{-13}$，$[HS^-]=1.2\times10^{-4}$

17.91　已知草酸的 K_1 和 K_2 分别是 5.9×10^{-2} 和 6.4×10^{-5}。求 0.0050 M $Na_2C_2O_4$ 溶液的$[OH^-]$等于多少？

解 ☞　8.8×10^{-7}

17.92　丙二酸是二元酸，$K_1=1.49\times10^{-3}$，$K_2=2.03\times10^{-6}$。计算二价丙二酸根离子在(a) 0.0010 M 丙二酸，(b) 0.000[illegible] M 丙二酸和 0.00040 M HCl 混合溶液中的浓度？

解 ☞　(a) $[illegible].0\times10^{-6}$；(b) 3.2×10^{-7}

17.93　计算 0.010 M H_3PO_4 溶液的 pH 值？已知 H_3PO_4 的 K_1 和 K_2 分别是 7.52×10^{-3} 和 6.23×10^{-8}。

解 ☞　2.24

17.94　求 0.0060 M H_2SO_4 溶液的$[H^+]$和$[SO_4^{2-}]$各为多少？已知 H_2SO_4 的第一级电离是完全的，第二级电离的 $K_2=1.20\times10^{-2}$。

解 ☞　$[H^+]=9.4\times10^{-3}$，$[SO_4^{2-}]=3.4\times10^{-4}$

17.95　1,2-乙二胺($NH_2C_2H_4NH_2$)是一个能接受一个或两个质子的碱。在水溶液中其电中性和一价阳离子形式的 pK_b 值依次是 3.288 和 6.436。计算 0.0100 M 1,2-乙二胺溶液中一价阳离子和二价阳离子形式的浓度？

解 ☞　2.03×10^{-3} mol/L，3.66×10^{-7} mol/L

17.96　若取上题溶液 1 L，加入 0.0100 摩尔 NaOH，那么一价阳离子和二价阳离子形式的浓度变为多少？

解 ☞　5.1×10^{-4} M，1.88×10^{-8} M

17.97　若用 0.0100 摩尔 HCl 代替上题的 NaOH，求一价阳离子、二价阳离子和电中性的 1,2-乙二胺等形式的浓度各为多少？

解 ☞　0.0[illegible]，2.7×10^{-4}，2.7×10^{-4}

17.98　焦磷酸的 pK_1 和 pK_2 分别是 0.85 和 1.49。忽略这种酸的第三和第四级电离，那么在 0.050 M 该酸溶液中二价阴离子的浓度等于多少？

解 ☞　1.5×10^{-2} M

17.99　当 0.00100 M Na_2CO_3 溶液水解反应达平衡后，$[CO_3^{2-}]$等于多少？已知 H_2CO_3 的 K_1 和 K_2 分别是 4.30×10^{-7} 和 5.61×10^{-11}。

解 ☞　6.6×10^{-4}

17.100　计算 0.050 M NaH_2PO_4 和 0.00200 M Na_3PO_4 溶液的 pH 值各为多少？已知 H_3PO_4 溶液的 K_1、K_2 和 K_3 分别是 7.52×10^{-3}、6.23×10^{-8} 和 4.5×10^{-13}。

解 ☞　4.[illegible]，11.27

17.101　柠檬酸是一种多元酸，pK_1、pK_2 和 pK_3 分别是 3.15、4.77 和 6.39。求算 0.0100 M 柠檬酸溶液中 H^+、一价阴离子、二价阴离子和三价阴离子浓度各为多少？

解 ☞　2.[illegible]$\times10^{-3}$ M，2.3×10^{-3} M，1.7×10^{-5} M，2.9×10^{-9} M

17.102　氨基酸甘氨酸(NH_2CH_2COOH)的 NH_2—是碱性的，—COOH 是酸性的。通过碱式离解作用，甘氨

酸可以得到一个质子形成$^+NH_3CH_2COOH$。形成的阳离子可以被看成是二元酸，一个质子来源于$-COOH$，另一个质子来源于$^+NH_3-$。这两种情况的pK_a值分别为2.35和9.78。在0.0100 M中性甘氨酸溶液中，pH值等于多少？平衡时以阳离子形式存在的甘氨酸占多大百分比？

解 ☞ 6.11，0.016 %

缓冲溶液、指示剂和滴定

17.103 用足量的水溶解0.0200 mol丙酸和0.0150 mol丙酸钠，并将其稀释成1 L的体积，就得到缓冲溶液。问：(a) 缓冲溶液pH值是多少？(b) 如果把1.0×10^{-5} mol HCl加入10 mL缓冲溶液中，pH值改变了多少？(c) 如果把1.0×10^{-5} mol NaOH加入10 mL缓冲溶液中，pH值改变了多少？已知丙酸的K_a是1.34×10^{-5}。

解 ☞ (a) 4.75；(b) −0.05；(c) +0.05

17.104 某碱咪唑的$K_b=1.11\times10^{-7}$。试问：(a) 多少毫升0.0200 M的HCl和0.0[illegible] M的咪唑混合能形成100 mL的pH=7.00的缓冲溶液？(b) 把形成的缓冲溶液稀释到1 L，这个溶液的pH值等于多少？

解 ☞ (a) 34 mL酸，66 mL碱；(b) 7.00

17.105 如图17-1a所示的用NaOH滴定HCl习题中，计算加入NaOH分别为20.0、[illegible]0.0和60.0 mL时，溶液的pH值各为多少？

解 ☞ 1.37，1.60，11.96

17.106 如图17-1a所示的用NaOH滴定β-羟基丁酸($HC_4H_7O_3$)中，计算加入NaOH 20.0、30.0和70.0 mL时，溶液的pH值各为多少？已知$HC_4H_7O_3$的$pK_a=4.70$。

解 ☞ 4.52，4.88，12.22

17.107 如图17-1b所示的用HCl滴定NH_3，计算滴定至溶液的pH等于10.00和[illegible]00时，各需加入HCl溶液多少毫升？已知NH_3的$K_b=1.75\times10^{-5}$。

解 ☞ 7.4 mL，47.3 mL

17.108 染料溴甲酚绿的$pK_a=4.95$。在图17-1的四种滴定中，那些可选用溴甲酚绿作指示剂？

解 ☞ NaOH滴定HCl，HCl滴定NaOH，HCl滴定NH_3

17.109 溴酚蓝是一种指示剂，其$K_a=5.84\times10^{-5}$。在pH为4.84时，这种指示剂的碱式成分百分比为多少？

解 ☞ 80 %

17.110 利用图17-1b所指明的浓度，计算用HCl滴定NH_3达到终点时的pH值和$[H^+]$？已知NH_3的$K_b=1.75\times10^{-5}$。

解 ☞ 5.28，5.3×10^{-6}

17.111 如果将0.00100 mol柠檬酸溶于1 L、pH=5.00的缓冲溶液中(溶液体积不变)，柠檬酸的平衡浓度是多少？其一价阴离子、二价阴离子和三价阴离子浓度分别是多少？使用习题17.101中的pK_a值。

解 ☞ 5.0×10^{-6} M，3.6×10^{-4} M，6.1×10^{-4} M，2.5×10^{-5} M

17.112 若将0.000500 mol $NaHCO_3$加到大量的pH=8.00的缓冲溶液中，试求H_2CO_3、HCO_3^-和CO_3^{2-}等组分的浓度各为多少？已知H_2CO_3的K_1和K_2分别是4.30×10^{-7}和5.61×10^{-11}。

解 ☞ 1.14×10^{-5} mol，4.86×10^{-4} mol，2.73×10^{-6} mol

17.113 pH值为6.71的缓冲溶液可用NaH_2PO_4和Na_2HPO_4溶液制备。假设使用0.0050 mol NaH_2PO_4，那么制备1 L这种缓冲溶液需要多少摩尔Na_2HPO_4？使用习题17.100中的K_a值。

解 ☞ 0.0016 mol

17.114 为了制得pH=10.10的缓冲溶液，需要往1 L浓度为0.010 M的H_3BO_3中加入多少NaOH？已知H_3BO_3是一元酸，$K_a=5.8\times10^{-10}$。

解 ☞ 0.0088 mol

17.115 将 0.050 mol 甲酸及 0.060 mol 甲酸钠溶于足量的水中制得 1 L 缓冲溶液。已知甲酸的 $K_a = 1.77 \times 10^{-4}$。(a) 计算溶液的 pH 值？(b) 如果将此溶液稀释 10 倍，其 pH 值为多少？(c) 如果将(b)中的溶液再稀释 10 倍，其 pH 值为多少？

解 ☞　(a) 3.83；(b) 3.85；(c) 4.00

17.116 根据 0.100 M 强碱滴定 0.100 M 弱酸 HA($K_a = 2.00 \times 10^{-4}$)的滴定曲线，试计算下述 pH 值 (a) 开始时(在未加碱以前)；(b) 滴定一半时；(c) 滴定终点时。

解 ☞　(a) 2.35；(b) 3.70；(c) 8.20

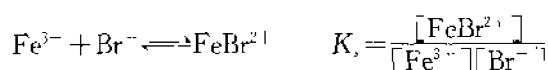
17.117 上一题设定的三个点很容易计算出，而且能够作出一条好的滴定曲线。其他中间值如 10 %、75 % 等也易于计算。但计算在滴定刚开始不久和邻近终点的值却很困难。试计算以下滴定中的 pH 值：(a) 在加入 1 %所需的碱之后；(b) 在加入 99 %所需的碱之后。

解 ☞　(a) 2.41；(b) 5.7

第 18 章　配位离子和沉淀

配位化合物

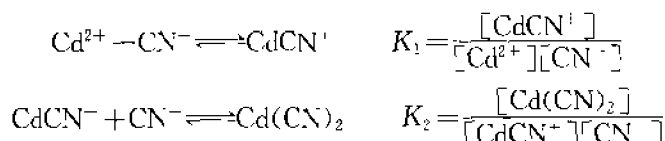
本章主要讨论金属离子和配位体以及二者形成的配合物(见第 9 章)之间的平衡关系。有一些非常稳定的配合物在溶液中不会显示出组成元素或基团的性质,因此可以形成盐类物质。例如 $Fe(CN)_6^{3-}$ 溶液与含 Fe^{3+} 的溶液或含 CN^- 的溶液在性质上截然不同。但多数的配合物并没有如此高的稳定性,在溶液中会部分地分解成它们的组成元素或基团。在这种情况中存在一个平衡常数,它规定了不同种类物质可以同时存在于溶液中的浓度值。例如通过稍微改变实验条件可以合成或分解 $FeBr^{2+}$:



$$Fe^{3+} + Br^- \rightleftharpoons FeBr^{2+} \qquad K_s = \frac{[FeBr^{2+}]}{[Fe^{3+}][Br^-]}$$

这个常数 K_s 被叫做稳定常数;稳定常数越大,配合物越稳定。

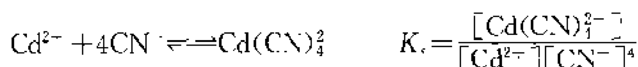
有时会有多个配位体反应形成一个配合物的情况。它的形成方式是:每一次有一个配位体参加反应,通过连续反应最终形成配合物。每一个配位体的添加都存在一个独立的平衡反应式。举例如下:



$$Cd^{2+} + CN^- \rightleftharpoons CdCN^+ \qquad K_1 = \frac{[CdCN^+]}{[Cd^{2+}][CN^-]}$$

$$CdCN^+ + CN^- \rightleftharpoons Cd(CN)_2 \qquad K_2 = \frac{[Cd(CN)_2]}{[CdCN^+][CN^-]}$$

对于第三和第四个氰化物的形成,同样也可以写出类似的反应式,其稳定常数分别为 K_3 和 K_4。就包含多个配位体的配合物的形成过程而言,除了这种逐步的反应平衡式外,我们还可以用游离阳离子和配位体写出一个总反应式。



$$Cd^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons Cd(CN)_4^{2-} \qquad K_s = \frac{[Cd(CN)_4^{2-}]}{[Cd^{2+}][CN^-]^4}$$

可以容易地发现 $K_s = K_1K_2K_3K_4$。

有时把配合物与其组成间的平衡反过来写。



$$Cd(CN)_4^{2-} \rightleftharpoons Cd^{2+} + 4CN^- \qquad K_d = \frac{[Cd^{2+}][CN^-]^4}{[Cd(CN)_4^{2-}]}$$

K_d 是离解常数,它与稳定常数 K_s 互为倒数。

在其他教材及数据表中,有时还要用到另外一些符号:

与 K_s 等价的:K_f 或 $K_{生成}$

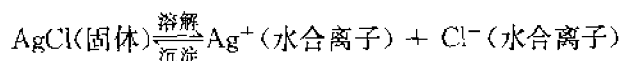
与 K_d 等价的:K_{dis} 或 $K_{不稳}$

溶度积

AgCl 在水中的溶解度虽然很小,但溶液中仍然存在着一个溶解与沉淀间的平衡关系:

$$AgCl(固体) \xrightleftharpoons[沉淀]{溶解} Ag^+(水合离子) + Cl^-(水合离子)$$

其平衡常数的表达式为



$$K_{sp} = [Ag^+][Cl^-]$$

与一般的化学平衡常数表达式书写方式一样,固体的浓度项不列入表达式中。K_{sp} 表示在难溶电解质饱和溶液中,有关离子的浓度的乘积在一定温度下是个常数。它的大小与物质的溶解度有关,因而称为难溶电解质的溶度积常数,简称溶度积。下面是一些难溶盐在其饱和溶液中的电离平衡:


$BaCO_3 \rightleftharpoons Ba^{2+} + CO_3^{2-}$ $K_{sp} = [Ba^{2+}][CO_3^{2-}]$


$CaF_2 \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2F^-$ $K_{sp} = [Ca^{2+}][F^-]^2$


$Bi_2S_3 \rightleftharpoons 2Bi^{3+} + 3S^{2-}$ $K_{sp} = [Bi^{3+}]^2[S^{2-}]^3$

上述表达式中的指数是与电离平衡式中的计量系数一一对应的。如果没有特殊说明，正如前几章中所指，温度均为25℃。

沉淀物质溶度积的应用

沉淀

某难溶电解质在一定条件下，沉淀能否生成或溶解，可以根据溶度积的概念来判断。在难溶电解质溶液中，其离子浓度的乘积(并以各离子在电离方程式中的系数为指数)称为离子积，用符号Q表示，它与16章中的反应商Q类似。只要溶液中任意两种离子的离子积大于相应的溶度积，正负离子就会结合成难溶盐化合物形成沉淀，直到离子积与溶度积相等为止。

例1 在CaF_2饱和溶液中加入一些NaF会导致F^-的浓度急剧增加，从而使$Q=[Ca^{2+}][F^-]^2$暂时大于溶度积K_{sp}值。为了重新获得平衡，一定量的Ca^{2+}要结合相应质量的F^-形成CaF_2固体，直到溶液中的Q与K_{sp}相等为止。注意在这种情况下，由于NaF的存在使$[F^-]$的总量增加，最终$[F^-]$的值一定大于$[Ca^{2+}]$的二倍。

溶度积表达式中的离子浓度仅就溶液中的简单离子而言，并不包括沉淀中的物质。在可溶的配合物溶液中，简单离子和配合物之间还存在其他的平衡，这些平衡主要由各自的稳定常数控制。

沉淀物的溶解

只要某溶液的离子积Q小于相应的溶度积K_{sp}，这个溶液就没有达到饱和，无沉淀析出；若原来有沉淀存在，则沉淀会被溶解。

例2 若将HCl(提供H^+)加入到含有固体$Mg(OH)_2$的饱和溶液中，H^+与溶液中几乎全部的OH^-反应形成水。$[OH^-]$的大幅度减少，使Q小于K_{sp}，致使更多的$Mg(OH)_2$溶解直至溶液中Q等于K_{sp}。如果全部的$Mg(OH)_2$都溶解，溶液与离子型固体化合物间的平衡将消失，Q将小于K_{sp}。

抑制沉淀

为了防止难溶盐的沉淀，必须添加一些物质以保证溶液中某一离子的浓度非常低，从而使Q不会达到难溶盐的溶度积。

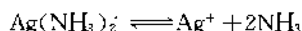
例3 H_2S不会与含Fe^{2+}的强酸(HCl)溶液反应生成FeS。盐酸提供较大的$[H^+]$抑制了H_2S的离子化(同离子效应)，$[S^{2-}]$的减少使Q无法达到FeS的溶度积。

习题解答

配位化合物

18.1 由0.00100mol Ag^+和1mol NH_3混合制成1L溶液。已知$Ag(NH_3)_2^+$的K_d为6.0×10^{-8}，试问溶液平衡时游离Ag^+的浓度是多少？

解 溶液中的银几乎全部都是以$Ag(NH_3)_2^+$形式存在。平衡时游离NH_3的浓度实际上就是1.00mol/L，因为只有0.00200mol的NH_3被用作与银形成配合物。



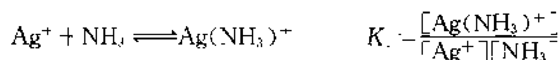
$$Ag(NH_3)_2^+ \rightleftharpoons Ag^+ + 2NH_3$$

$$K_d = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]} \quad 或 \quad 6.0\times10^{-8} = \frac{[Ag^+](1.00)^2}{0.00100}$$

因此，溶解后的$[Ag^+]=6.0\times10^{-11}$，也就是说银的平衡浓度是6.0×10^{-11}mol/L。

18.2 Ag^+ 与一个 NH_3 形成配合物的 K_1 是 2.0×10^3。(a) 就习题18.1而言，$Ag(NH_3)^+$ 的浓度是多少？(b) 该溶液体系的 K_2 是多少？

解☞ (a) K_1 是指下面的反应：



$$Ag^+ + NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)^+ \qquad K_1=\frac{[Ag(NH_3)^+]}{[Ag^+][NH_3]}$$

根据习题18.1可得

$$[Ag(NH_3)^+]=K_1([Ag^+][NH_3])=(2.0\times10^3)(6.0\times10^{-11})(1.00)=1.2\times10^{-7}$$

本题是对18.1题中所作假设(溶液中所有的银都是以 $Ag(NH_3)_2^+$ 形式存在的)的一个检验。如果 $[Ag(NH_3)^+]$ 的值大于 1×10^{-4}，该假设即是错误的。

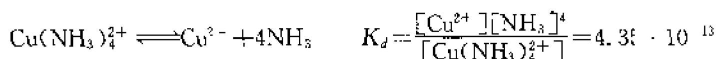
(b) K_1，K_2 和 K_d 是相互关联的：

$$K_2=\frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag(NH_3)^+][NH_3]}=\frac{[Ag(NH_3)_2^+]/[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)^+]/[Ag^+][NH_3]}=\frac{1/K_d}{K_1}$$

$$=\frac{1}{K_1K_d}=\frac{1}{(2.0\times10^3)(6.0\times10^{-8})}=8.3\times10^3$$

18.3 为了把 $[Cu^{2+}]$ 的量减到 10^{-13}，应向 0.00100M 的 $Cu(NO_3)_2$ 溶液中添加多少 NH_3？已知 $Cu(NH_3)_4^{2+}$ 的 K_d 为 4.35×10^{-13}，并忽略与少于4个氨形成配合物的铜量。

解☞



$$Cu(NH_3)_4^{2+} \rightleftharpoons Cu^{2+}+4NH_3 \qquad K_d=\frac{[Cu^{2+}][NH_3]^4}{[Cu(NH_3)_4^{2+}]}=4.35\times10^{-13}$$

因为配合物中铜的浓度与游离铜离子浓度之和一定是 0.00100mol/L，而游离铜离子的量又非常小，所以配合物的浓度被认为是 0.00100mol/L。

假设 $x=[NH_3]$，那么

$$\frac{(10^{-13})(x^4)}{0.00100}=4.35\times10^{-13} \quad 或 \quad x^4=4.35\times10^{-3} \quad 或 \quad x=0.26$$

平衡时 NH_3 的浓度是 0.26mol/L。用来形成 0.00100mol/L 配合物的 NH_3 的量为 0.0040mol/L，相对来说这个值可以被忽略。因此添加 NH_3 的量是 0.26mol/L。

18.4 在一个还未形成配合物的溶液中含 0.00025M Cd(Ⅱ)和 0.0100M I^-。已知 Cd^{2+} 和 I^- 形成配合物的 K_1 和 K_2 分别为190和44。试问溶液平衡时以 Cd^{2+}、CdI^+ 和 CdI_2 形式存在的 Cd(Ⅱ)的百分比分别是多少？

解☞ 设 $[Cd^{2+}]=x$，$[CdI^+]=y$，$[CdI_2]=z$。在保证计算精度的前提下，可以假定 $[I^-]$ 仍保持 0.0100，因为最多只有 0.0005 的 $[I^-]$ 参与了配合物的形成。

$$\underset{x}{Cd^{2+}} + \underset{0.0100}{I^-} \rightleftharpoons \underset{y}{CdI^+} \qquad \underset{y}{CdI^+} + \underset{0.0100}{I^-} \rightleftharpoons \underset{z}{CdI_2}$$

$$K_1=\frac{y}{0.0100x}=190 \quad y=1.90x \qquad K_2=\frac{z}{0.0100y}=44 \quad z=0.44y$$

$$z=(0.44)(1.90x)=0.84x$$

$$x+y+z=0.00025=x+1.90x+0.84x=3.74x$$

$$x=6.7\times10^{-5}M \quad y=12.7\times10^{-5}M \quad z=5.6\times10^{-5}M$$

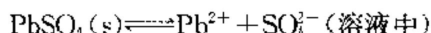
$$[Cd^{2+}]=\frac{6.7\times10^{-5}M}{2.5\times10^{-4}M}\times100\%=27\% \qquad [CdI^+]=\frac{12.7\times10^{-5}M}{2.5\times10^{-4}M}\times100\%=51\%$$

$$[CdI_2]=\frac{5.6\times10^{-5}M}{2.5\times10^{-4}M}\times100\%=22\%$$

注意本题与18.2题不同。18.2题中配合物试剂的浓度非常高，并且 K_2 值远远大于 K_1，因此配合反应几乎可以进行到底，达到完全配合的形式。

溶度积和沉淀

18.5 已知 $PbSO_4$ 在水中的溶解度是 0.038 g/L，试计算 $PbSO_4$ 的溶度积。



$$PbSO_4(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}+SO_4^{2-}(溶液中)$$

解☞ 离子的浓度必须要用 mol/L 表示。因此将 0.038g/L 除以 $PbSO_4$ 的摩尔质量(303 g/mol)

得到离子的摩尔浓度。

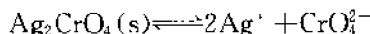
$$0.038\text{g/L}=\frac{0.038\text{g/L}}{303\text{g/mol}}=1.25\times10^{-4}\text{mol/L}$$

由于溶解的 1.25×10^{-4}mol $PbSO_4$ 会产生 1.25×10^{-4}mol Pb^{2+} 和 1.25×10^{-4}mol SO_4^{2-}，

$$K_{sp}=[Pb^{2+}][SO_4^{2-}]=(1.25\times10^{-4})(1.25\times10^{-4})=1.6\times10^{-8}$$

此题计算方法适用于组成离子不会明显水解或不能形成可溶性配合物的任何难溶盐。但在处理有关硫化物、碳酸盐、磷酸盐以及许多过渡金属盐的问题时，都会考虑到它们的水解及配合物的生成。后面将对这种情况举例说明。

18.6　Ag_2CrO_4 在水中的溶解度是 0.022g/L。试确定其溶度积。



$$Ag_2CrO_4(s)\rightleftharpoons 2Ag^+ + CrO_4^{2-}$$

解☞　通过除以 Ag_2CrO_4 的摩尔质量(332)，将 0.022g/L 转化为离子的摩尔浓度。

$$0.022\text{g/L}=\frac{0.022\text{g/L}}{332\text{g/mol}}=6.6\times10^{-5}\text{mol/L}$$

因为溶解 1mol 的 Ag_2CrO_4 将生成 2mol 的 Ag^+ 和 1mol 的 CrO_4^{2-}，所以

$$[Ag^+]=2(6.6\times10^{-5})=1.3\times10^{-4}\qquad [CrO_4^{2-}]=6.6\times10^{-5}$$

得　$$K_{sp}=[Ag^+]^2[CrO_4^{2-}]=(1.3\times10^{-4})^2(6.6\times10^{-5})=1.1\times10^{-12}$$

18.7　$Pb(IO_3)_2$ 的溶度积为 2.5×10^{-13}。试问 $Pb(IO_3)_2$ 的溶解度是多少？(a) 用 mol/L 表示；(b) 用 g/L 表示。

解☞　(a) 设 $Pb(IO_3)_2$ 的溶解度为 $x$mol/L。因此$[Pb^{2+}]=x$，$[IO_3^-]=2x$

$$[Pb^{2+}][IO_3^-]^2=K_{sp}\quad 得\quad x(2x)^2=2.5\times10^{-13}$$

那么 $4x^3=2.5\times10^{-13}$，$x^3=62\times10^{-15}$，得 $x=4.0\times10^{-5}$

(b) 溶解度$=(4.0\times10^{-5}\text{mol/L})(557\text{g/mol})=0.022$ g/L

18.8　某溶液中的$[Ag^+]$是 4×10^{-3}。计算在产生 AgCl 沉淀之前，$[Cl^-]$必须超过何值？AgCl 在 25℃的溶度积是 1.8×10^{-10}。

解☞

$$[Ag^+][Cl^-]=K_{sp}$$
$$(4\times10^{-3})[Cl^-]=1.8\times10^{-10}$$
$$[Cl^-]=5\times10^{-8}$$

因此，在 AgCl 沉淀之前，$[Cl^-]$必须超过 5×10^{-8}。本题与前面遇到的问题有所不同，在那些问题中，形成沉淀的两种离子是各自独立地配制成溶液。而此题是一种典型的分析化学示例：往溶液中添加可溶的氯盐，使其中的银离子析出沉淀。

18.9　计算 0.015M NaF 溶液中 CaF_2 的溶解度。CaF_2 的 K_{sp}是 3.9×10^{-11}。

解☞　因为共同离子F^-的浓度很大，所以 CaF_2 的溶解度将非常小。与 NaF 提供的F^-相比，溶解的 CaF_2 提供的F^-可以被忽略。因此

$$[Ca^{2+}][F^-]^2=K_{sp}=3.9\times10^{-11}=[Ca^{2+}](0.015)^2$$

$$[Ca^{2+}]=\frac{3.9\times10^{-11}}{(0.015)^2}=1.7\times10^{-7}$$

溶解度为 1.7×10^{-7} mol/L。

CaF_2 提供的$[F^-]$为 $2\times1.7\times10^{-7}=3.4\times10^{-7}$M，与 0.015M 相比可以被忽略。

18.10　30mL 的 0.010M $AgNO_3$ 溶液与 20mL 的 0.010M K_2CrO_4 溶液混合达到平衡后，试计算混合液中 Ag^+、CrO_4^{2-}、NO_3^- 和 K^+的浓度？已知 Ag_2CrO_4 的 K_{sp}为 1.1×10^{-12}。

解☞　假设没有沉淀产生而仅考虑混合使溶液被稀释，可以得到下面的各浓度值：

$$[CrO_4^{2-}]=\left(\frac{20}{50}\right)(0.010)=0.0040\text{M};\quad [K^+]=2[CrO_4^{2-}]=0.0080\text{M}$$

$$[Ag^+]=[NO_3^-]=\left(\frac{30}{50}\right)(0.010)=0.0060\text{M}$$

因为 K^+ 和 NO_3^- 不会发生反应，因此无论有无沉淀产生，上述$[K^+]$$[NO_3^-]$的值都不会变。

要想确定是否有沉淀产生，应该计算离子积 Q 并与 K_{sp}的值比较。

$$Q=[Ag^+]^2[CrO_4^{2-}]=(0.0060)^2(0.004)=1.4\times10^{-7}\quad K_{sp}=1.1\times10^{-12}$$

因为 $Q \gg K_{sp}$，一定会产生沉淀。

只有 0.0030mol/L 的 CrO_4^{2-} 用来与全部的 Ag 形成沉淀。额外的 0.0010mol/L CrO_4^{2-} 限定溶液中的 Ag^+ 一定非常小。溶液中由配合物离解出来的那部分$[CrO_4^{2-}]$(与 $[Ag^+]$保持等量)也远远小于 0.0010mol/L。所以，在 Ag_2CrO_4 沉淀后：

$$K_{sp}=1.1\times10^{-12}=[Ag^+]^2[CrO_4^{2-}]=[Ag^+]^2[0.0010]$$

$$[Ag^+]^2=1.1\times10^{-9}；\quad [Ag^+]=3.3\times10^{-5}$$

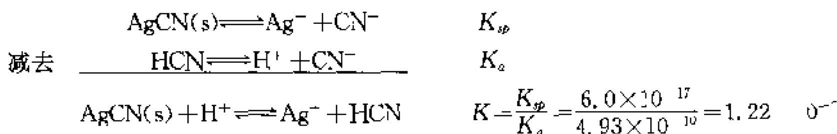
上面得出的数值非常小，符合所作的假设。最终的溶液包含 3.3×10^{-5}M 的 Ag^+，0.0010 M 的 CrO_4^{2-}。

18.11 计算 pH 为 3.00 的缓冲溶液中 AgCN 的溶解度。AgCN 的 K_{sp}是 6.0×10^{-17}，HCN 的 K_a 为 4.93×10^{-10}。

解答 溶液中溶解的银以 Ag^+形式存在，但溶解的氰化物由于缓冲溶液的酸性，以 HCN 形式存在。很明显，只有在氰离子浓度很高的时候才能形成配合物 $Ag(CN)_2^-$。首先计算该 pH 值下[HCN]与$[CN^-]$的比率。

$$\frac{[H^+][CN^-]}{[HCN]}=K_a \quad 或 \quad \frac{[HCN]}{[CN^-]}=\frac{[H^+]}{K_a}=\frac{1.0\times10^{-3}}{4.93\times10^{-10}}=2\times10^6$$

合并两个平衡式可得到溶解过程的总 K 值：



$$AgCN(s) \rightleftharpoons Ag^+ + CN^- \qquad K_{sp}$$

$$减去 \quad HCN \rightleftharpoons H^+ + CN^- \qquad K_a$$

$$AgCN(s)+H^+ \rightleftharpoons Ag^+ + HCN \qquad K=\frac{K_{sp}}{K_a}=\frac{6.0\times10^{-17}}{4.93\times10^{-10}}=1.22\times10^{-7}$$

设 AgCN 的溶解度为 x mol/L；那么

$$x=[Ag^+]_{平衡} \qquad x=[CN^-]+[HCN]$$

$[CN^-]$的数值比[HCN]小得多(两百万分之一)，因此可忽略$[CN^-]$，近似认为 $x\approx[HCN]$，由此给计算带来的误差非常小。

$$K=1.22\times10^{-7}=\frac{[Ag^+][HCN]}{[H^+]}=\frac{x^2}{1.00\times10^{-3}} \qquad x=1.1\times10^{-5}$$

18.12 1L 溶液中含有 0.0100mol 氨和 0.00100mol Mg^{2+}，为了防止形成 $Mg(OH)_2$ 沉淀，需要浓度为多少的 NH_4^+(来自 NH_4Cl)？已知氨的离解常数为 1.75×10^{-5}，$Mg(OH)_2$ 的溶度积为 7.1×10^{-12}。

解答 首先，求出在溶液中不会引起 $Mg(OH)_2$ 沉淀的最大$[OH^-]$值。

$$[Mg^{2+}][OH^-]^2=7.1\times10^{-12}$$

$$[OH^-]=\sqrt{\frac{7.1\times10^{-12}}{[Mg^{2+}]}}=\sqrt{71\times10^{-10}}=8.4\times10^{-5}$$

现在计算用以抑制 NH_3 离解的$[NH_4^+]$(来自 NH_4Cl)，以便使得$[OH^-]$不超过 8.4×10^{-5}。

$$\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}=1.75\times10^{-5} \quad 或 \quad \frac{[NH_4^+](8.4\times10^{-5})}{0.0100}=1.75\times10^{-5}$$

由此可得，$[NH_4^+]=2.1\times10^{-3}$。在解题过程中，由于 0.0100M 的氨中只有很少一部分离解，尤其是在过量的 NH_4^+ 存在下，所以近似认为$[NH_3]\approx0.0100$。

18.13 在 1L 的 0.003M $HClO_4$ 溶液中含有的 Mn^{2+}和 Cu^{2+} 均为 2×10^{-4}mol，并且该溶液被 H_2S 饱和。试判断 Mn^{2+} 和 Cu^{2+} 是否会以硫化物形式沉淀？H_2S 的溶解度是 0.10mol/L，并假设它不会受到溶液中存在的其他物质的影响。已知 MnS 的 K_{sp} 为 3×10^{-14}，CuS 的 K_{sp}为 8×10^{-37}，H_2S 的 K_1 和 K_2 分别为 1.0×10^{-7}，1.2×10^{-13}。

解答 因为溶液被 H_2S 饱和，所以$[H_2S]=0.10$；由于与 $HClO_4$ 相比，H_2S 提供的 H^+ 可以被忽略，所以$[H^+]=0.003$。通过复合离解常数计算$[S^{2-}]$：

$$\frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]}=K_1K_2=(1.0\times10^{-7})(1.2\times10^{-13})=1.2\times10^{-20}$$

$$[S^{2-}]=(1.2\times10^{-20})\frac{[H_2S]}{[H^+]^2}=(1.2\times10^{-20})\frac{0.10}{(0.003)^2}=1.3\times10^{-16}$$

假设无沉淀形成的情况下计算离子积 Q，并与 K_{sp} 比较。

MnS：$Q=[Mn^{2+}][S^{2-}]=(2\times10^{-4})(1.3\times10^{-16})=2.6\times10^{-20}<3\times10^{-14}=K_{sp}$

CuS：$Q=[Cu^{2+}][S^{2-}]=(2\times10^{-4})(1.3\times10^{-16})=2.6\times10^{-20}>8\times10^{-37}=K_{sp}$

因此，MnS 仍在溶液中而 CuS 生成沉淀。这个例子告诉我们如何通过添加试剂控制溶液的酸度而将两种金属离子分开。

实际上，当 CuS 沉淀时 H_2S 又会离解出一些 H^+，同时 S^{2-} 的平衡浓度将被降低，但这并不足以改变上面的结论。在下面的问题中将对这种情况作更为详细的说明。

18.14 在 18.13 题中，形成 CuS 沉淀后，溶液中游离的 Cu^{2+} 为多少？

解 绝大多数的 Cu^{2+} 生成了 CuS 沉淀，同时 H_2S 会使溶液中的 H^+ 增加 $2\times2\times10^{-4}$ mol/L，从而使总的$[H^+]$达到 0.0034M。如果考虑这种变化，作精确计算如下：

$$[S^{2-}]=(1.2\times10^{-20})\frac{0.10}{(0.0034)^2}=1.0\times10^{-16}$$

$$[Cu^{2+}]=\frac{K_{sp}}{[S^{2-}]}=\frac{8\times10^{-37}}{1.0\times10^{-16}}=8\times10^{-21}$$

所以，在溶液中残存的游离 Cu^{2+} 为 8×10^{-21}，占溶液中 Cu^{2+} 总量的百分率为

$$\frac{8\times10^{-21}}{2\times10^{-4}}\times100=4\times10^{-15}\%$$

18.15 如果通过降低$[H^+]$到 10^{-7}使习题 18.13 中的溶液显中性，试问 MnS 是否会沉淀

解

$$[S^{2-}]=(1.2\times10^{-20})\frac{0.10}{(10^{-7})^2}=1.2\times10^{-7}$$

$$Q=[Mn^{2+}][S^{2-}]=(2\times10^{-4})(1.2\times10^{-7})=2.4\times10^{-11}$$

因为 2.4×10^{-11} 远远大于 MnS 的 $K_{sp}(3\times10^{-14})$，所以 MnS 将沉淀。

降低$[H^+]$到 10^{-7}会促使 H_2S 离解程度增大，S^{2-} 增加必然使 MnS 的离子积 Q 增大，最后超过溶度积 K_{sp}。

18.16 在 0.0040M Ag^+ 溶液中$[Cl^-]$为 0.0010，试问为防止产生 AgCl 沉淀需要加入多少 NH_3？已知 AgCl 的 K_{sp} 为 1.8×10^{-10}，$Ag(NH_3)_2^+$ 的 K_d 为 6.0×10^{-8}。

解 就像酸可以降低溶液中负离子的浓度一样，配合物试剂在某些情况下也可以降低正离子的浓度。在本题中，NH_3 的加入将大部分银转变成配合物离子 $Ag(NH_3)_2^+$。通过溶度积可以计算出不形成沉淀时游离的（未发生配合的）$[Ag^+]$浓度上限。

$$[Ag^+][Cl^-]=1.8\times10^{-10}\quad 或\quad [Ag^+]=\frac{1.8\times10^{-10}}{0.0010}=1.8\times10^{-7}$$

为使$[Ag^+]$低于 1.8×10^{-7}，必须添加足够的 NH_3。在这个限度上，$Ag(NH_3)_2^+$ 的浓度为 $0.0040-(1.8\times10^{-7})$，实际上就是 0.0040。

$$\frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]}=K_d$$

或

$$[NH_3]^2=\frac{K_d[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+]}=\frac{(6.0\times10^{-8})(0.0040)}{1.8\times10^{-7}}=1.33\times10^{-3}$$

因此，$[NH_3]=0.036$。溶液中游离 NH_3 的量加上形成 0.0040mol/L 配合物离子 $Ag(NH_3)_2^+$ 所用的 NH_3 的量即为所需添加 NH_3 的总量。该数值为每升溶液添加 $0.036+2(0.004)=0.044$ mol NH_3。

18.17 在 0.0030M NH_3 溶液中 AgSCN 的溶解度是多少？已知 AgSCN 的 K_{sp} 为 1.[illegible]10^{-12}，$Ag(NH_3)_2^+$ 的 K_d 为 6.0×10^{-8}。

解 我们可以假设所有被溶解的银都是以配合物 $Ag(NH_3)_2^+$ 形式存在。那么，如果 AgSCN 的溶解度是 x mol/L，可得出 $x=[SCN^-]=[Ag(NH_3)_2^+]$。通过 K_d 可以求算出未形成配合物的 Ag^+ 的浓度，为了简化计算可以假设$[NH_3]$始终没有变化。

$$\frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]}=K_d$$

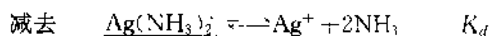
$$[Ag^+]=\frac{K_d[Ag(NH_3)_2^+]}{[NH_3]^2}=\frac{(6.0\times10^{-8})x}{(0.0030)^2}=6.7\times10^{-3}x$$

这个结果验证了第一个假设是正确的：溶液中未形成配合物的银与形成配合物的银的比率为 6.7

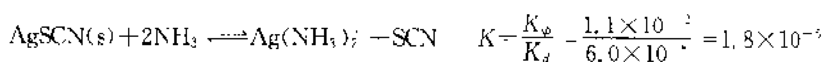
10^{-3}。通过合并两个平衡式可以给出整个溶解过程的总 K 值：



$$AgSCN(s) \rightleftharpoons Ag^+ + SCN^- \qquad K_{sp}$$



减去 $$\underline{Ag(NH_3)_2^+ \rightleftharpoons Ag^+ + 2NH_3} \qquad K_d$$



$$AgSCN(s) + 2NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+ + SCN^- \qquad K = \frac{K_{sp}}{K_d} = \frac{1.1\times10^{-12}}{6.0\times10^{-8}} = 1.8\times10^{-5}$$

$$K = 1.8\times10^{-5} = \frac{[Ag(NH_3)_2^+][SCN^-]}{[NH_3]^2} = \frac{x^2}{(0.0030)^2} \qquad x = 1.3\times10^{-5}$$

这个答案验证了第二个假设是正确的。如果每升溶液中有 1.3×10^{-5}mol 的配合物，被用作形成配合物的 NH_3 的量为 $2(1.3\times10^{-5}) = 2.6\times10^{-5}$mol/L。溶液中游离 NH_3 的浓度实际上相对于初值没有变化，仍为 0.0030mol/L。

18.18 计算同时存在于溶液中的 CaF_2 和 SrF_2 的溶解度。这两个盐的 K_{sp} 分别为 3.9×10^{-11}和 2.9×10^{-9}。

解 因为都有 F^-，所以 CaF_2 和 SrF_2 的溶解度是相互影响的。由于 SrF_2 的 K_{sp} 远大于 CaF_2，所以我们先假设饱和溶液中绝大多数的 F^- 来自于 SrF_2，在不存在 CaF_2 的情况下来计算出 SrF_2 的溶解度。

设 SrF_2 的溶解度为 x mol/L，$x=[Sr^{2+}]$，$2x=[F^-]$，得

$$4x^3 = K_{sp} = 2.9\times10^{-9} \quad 或 \quad x = 9\times10^{-4}$$

CaF_2 的溶解势必改变 SrF_2 溶液中 F^- 的浓度。

$$[Ca^{2+}] = \frac{K_{sp}}{[F^-]^2} = \frac{3.9\times10^{-11}}{(2\times9\times10^{-4})^2} = 1.2\times10^{-5}$$

也就是说 CaF_2 的溶解度为 1.2×10^{-5} mol/L。

假设的检验：来自于 CaF_2 的 F^- 是 Ca^{2+} 的二倍，也就是 2.4×10^{-5}mol/L。这相对于 SrF_2 提供的 $F^-(2\times9\times10^{-4}=1.8\times10^{-3}$ mol/L$)$小得多。

一个更为普通的不需要假设的计算方法如下：设 $x=[Ca^{2+}]$；$x[F^-]^2=3.9\times10^{-11}$；$[Sr^{2+}][F^-]^2=2.9\times10^{-9}$。

$$相除 \quad \frac{[Sr^{2+}][F^-]^2}{x[F^-]^2} = \frac{2.9\times10^{-9}}{3.9\times10^{-11}} = 74.4 \qquad [Sr^{2+}] = 74.4x$$

$$[F^-] = 2\left\{[Ca^{2+}] + [Sr^{2+}]\right\} = 2(x+74.4x) = 2\times75.4x = 151x$$

因此对 CaF_2 的 K_{sp} 进行替换，得

$$(x)(151x)^2 = 3.9\times10^{-11} \qquad x = 1.2\times10^{-5} \quad (CaF_2 的溶解度)$$

$$74.4x = 8.9\times10^{-4} \quad (SrF_2 的溶解度)$$

18.19 计算同时存在于溶液中的 AgSCN 和 AgBr 的溶解度。这两个盐的 K_{sp} 分别为 1.1×10^{-12}和 5.0×10^{-13}。

解 此题的溶解度计算与 18.18 题的第二种算法基本相同。设 $x=[Br^-]$；然后将两盐的 K_{sp} 相除，得

$$\frac{[Ag^+][SCN^-]}{[Ag^+][Br^-]} = \frac{1.1\times10^{-12}}{5.0\times10^{-13}} = \frac{[SCN^-]}{x} \qquad [SCN^-] = 2.2x$$

$$[Ag^+] = [SCN^-] + [Br^-] = 2.2x + x = 3.2x$$

用上面的值来表示 AgBr 的 K_{sp}，

$$[Ag^+][Br^-] = (3.2x)(x) = 5.0\times10^{-13} \qquad 3.2x^2 = 5.0\times10^{-13}$$

$$x = 4.0\times10^{-7} \quad (AgBr 的溶解度)$$

$$2.2x = 8.8\times10^{-7} \quad (AgSCN 的溶解度)$$

18.20 计算纯水中 MnS 的溶解度？已知 MnS 的 K_{sp} 为 3×10^{-14}，H_2S 的 K_1 和 K_2 分别为 1.0×10^{-7}和 1.2×10^{-13}。

解 本题解法与处理铬酸盐、草酸盐、氯化物、硫酸盐、碘酸盐的方法有所不同。主要区别是由硫离子的强水解造成的。

$$S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HS^- + OH^- \quad K_b = \frac{K_w}{K_2} = \frac{10^{-14}}{1.2\times10^{-13}} = 0.083$$

如果 MnS 的溶解度为 x mol/L，我们不能简单地说[S^{2-}]就等于 x。实际上 x=[S^{2-}]+[HS^-]+[H_2S]。为了简便计算，我们首先假设第一步水解进行完全，而第二步水解只进行了非常小的一部分。换句话说 x=[Mn^{2+}]=[HS^-]=[OH^-]。

$$[S^{2-}]=\frac{[HS^-][OH^-]}{K_6}=\frac{x^2}{0.083}$$

对于平衡反应来说

$$[Mn^{2+}][S^{2-}]=\frac{x(x)^2}{0.083}=K_{sp}=3\times10^{-13} \quad 或 \quad x=1.4\times10^{-5}$$

假设的检验：

1. $[S^{2-}]=\frac{x^2}{0.083}=\frac{(1.4\times10^{-5})^2}{0.083}=2.4\times10^{-9}$

   [S^{2-}]与[HS^-]相比的确可以被忽略。

2. $[H_2S]=\frac{[H^+][HS^-]}{K}=\frac{K_w[HS^-]}{[OH^-]K_1}=\frac{10^{-14}x}{10^{-7}x}=10^{-7}$

   [H_2S]与[HS^-]相比也非常小。

上面的近似算法不适用于像 CuS 一类的硫化物，因为与 MnS 相比它们的溶解度太小了，首先水的电离对确定[OH^-]的值有非常重要的意义。其次，产生[H_2S]的第二步水解相对于第一步不能被忽略。即便是 MnS，也会由于 Mn^{2+} 与 OH^- 配合增加其计算难度。因此考虑到硫化物溶解的多重平衡，这一类问题将非常难解。

如果不考虑水解，本题答案应该被简化为 $\sqrt{3\times10^{-14}}=1.7\times10^{-7}$，这就将溶解度低估了 80 倍($1.4\times10^{-5}/1.7\times10^{-7}\approx80$)！因此水解极大地增加了硫化物的溶解度。

18.21 混合下列溶液：500mL 的 0.0100M $AgNO_3$ 溶液，500mL 的 0.0100M NaCl 和 0.0100M NaBr 的混合溶液。AgCl 和 AgBr 的 K_{sp} 分别为 1.8×10^{-10}，5.0×10^{-13}。计算平衡溶液中的[Ag^+]、[Cl^-]和[Br^-]。

解析 如果没有沉淀产生，混合所产生的稀释效应使以上各值为

$$[Ag^+]=[Cl^-]=[Br^-]=\frac{1}{2}(0.0100)=0.0050$$

因为 AgBr 更不易溶解，所以它首先沉淀。为了确定 AgCl 是否也会沉淀，我们可以先假设它不沉淀。在这种情况下，只有 Ag^+ 和 Br^- 将通过沉淀从溶液中被带走，同时在溶液中这两种离子的浓度始终保持相等，

$$[Ag^+][Br^-]=[Ag^+]^2=K_{sp}=5.0\times10^{-13}$$

或者

$$[Ag^+]=[Br^-]=7.1\times10^{-7}$$

再计算 AgCl 的离子积

$$[Ag^+][Cl^-]=(7.1\times10^{-7})(5.0\times10^{-3})=3.6\times10^{-9}$$

因为 AgCl 的离子积超过了其 K_{sp}，所以至少有一部分的 AgCl 会沉淀。换句话说，我们的假设是错误的。

因为两个卤化物都会沉淀，所以要同时考虑两者的溶度积。

$$[Ag^+][Cl^-]=1.8\times10^{-10} \tag{1}$$

$$[Ag^+][Br^-]=5.0\times10^{-13} \tag{2}$$

为了确定三个未知量还需要第三个算式：[Na^+]+[Ag^+]=[Cl^-]+[Br^-]+[NO_3^-]，它表达了溶液中正负电荷的平衡。

$$0.0100+[Ag^+]=[Cl^-]+[Br^-]+0.0050$$

或者

$$[Cl^-]+[Br^-]-[Ag^+]=0.0050 \tag{3}$$

用(2)除(1)得[Cl^-]/[Br^-]=360，我们能够发现在溶液的阴离子浓度中，Br^- 所占比重几乎可以被忽略。同样，由于两个银盐都不溶，(3)中的[Ag^+]也可被忽略。因此可以假设(3)中的[Cl^-]=0.0050，代入(1)

$$[Ag^+]=\frac{1.8\times10^{-10}}{[Cl^-]}=\frac{1.8\times10^{-10}}{0.0050}=3.6\times10^{-8}$$

代入(2)

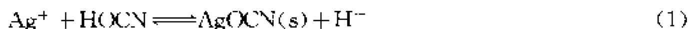
$$[Br^-]=\frac{5.0\times10^{-13}}{[Ag^+]}=\frac{5.0\times10^{-13}}{3.6\times10^{-8}}=1.4\times10^{-5}$$

假设的检验：$[Ag^+]$和$[Br^-]$与 0.0050 相比均可被忽略。

总的来说，在两种沉淀同时存在时，溶液中负离子的浓度比一定等于它们的 K_{sp} 之比(通过上面的计算可以加以验证)。同样可以发现，额外加入一些 $AgNO_3$(不会明显降低$[Cl^-]$)将生成更多的 AgCl(s)，但不会改变上述答案。

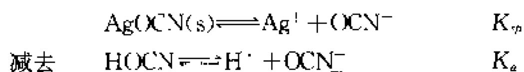
18.22 浓度为 0.080M 的 $AgNO_3$ 和 0.080M 的 HOCN 等体积混合，求算溶液中游离的 Ag^+ 为多少？AgOCN 的 K_{sp} 为 2.3×10^{-7}，HCON 的 K_a 为 3.5×10^{-4}

解 总反应为



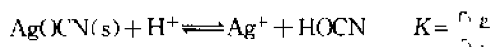
$$Ag^+ + HOCN \rightleftharpoons AgOCN(s) + H^+ \quad (1)$$

假设该反应可以进行完全，那么逆反应的 K 可以通过组合 K_{sp} 和 K_a 写出：



$$AgOCN(s) \rightleftharpoons Ag^+ + OCN^- \qquad K_{sp}$$

减去 $$HOCN \rightleftharpoons H^+ + OCN^- \qquad K_a$$



$$AgOCN(s) + H^+ \rightleftharpoons Ag^+ + HOCN \qquad K=\frac{K_{sp}}{K_a}$$

仅就混合造成的稀释效应而言，最初的$[Ag^+]$为 0.040M，同时在完成反应(1)时会产生 0.040M 的 H^+，而且 HOCN 也并非是相当大的过量。因此如果$[Ag^+]=x$，那么$[HOCN]=x$，$[H^+]=0.040-x$。

$$K=\frac{[Ag^+][HOCN]}{[H^+]}=\frac{x^2}{0.040-x}=\frac{2.3\times10^{-7}}{3.5\times10^{-4}}=6.6\times10^{-4}$$

解二次方程式：$x=4.8\times10^{-3}$=游离的$[Ag^+]$。

尽管反应物被等量混合，但总银量的$\frac{1}{8}$(即 $4.8\times10^{-3}/0.040$)没有生成沉淀。沉淀反应产生的 H^+ 抑制了 HOCN 的离解，导致无法得到足量的$[OCN^-]$。

补充习题

配合物离子

18.23 如果 0.0100 mol 纯 $Cu(NH_3)_4SO_4 \cdot H_2O$ 被溶解在 1L 纯水中，(a) 估计 Cu^{2+} 的摩尔浓度，忽略溶解的中间过程。(b) 如果 0.0100 mol 的 NH_3 也被加入该溶液，估计 Cu^{2+} 的摩尔浓度。(c) (a)和(b)哪一个更容易得出结果？$Cu(NH_3)_4^{2+}$ 的 K_d 为 4.35×10^{-13}。

解 (a) 4.43×10^{-4}；(b) 4.35×10^{-7}；(c) 如果局部溶解释放出大量的 NH_3，那么计算(a)将很困难。而由于被添加的 NH_3 远远超过了配合物释放的 NH_3，因此可以准确地计算(b)。

18.24 0.0010 mol 的固体 NaCl 样品被加到 1L 0.010M $Hg(NO_3)_2$ 溶液中。计算与新生成的 $HgCl^+$ 保持平衡的$[Cl^-]$？形成 $HgCl^+$ 的 K_1 为 5.5×10^6，忽略 K_2 平衡。

解 2×10^{-8}

18.25 在溶有 0.0010mol $Cd(NO_3)_2$ 和 1.5mol NH_3 的 1L 溶液中，$[Cd^{2+}]$为多少？$Cd(NH_3)_4^{2+}$ 分解成 Cd^{2+} 和 $4NH_3$ 的 K_d 为 3.6×10^{-8}。忽略与少于 4 个氨形成配合物的镉量。

解 7×10^{-12}

18.26 在有过量 CN^- 存在下，银离子会形成 $Ag(CN)_2^-$。为了使 0.0005M Ag^+ 溶液中$[Ag^+]$降低到 1.0×10^{-19}，应向其中加入多少 KCN？$Ag(CN)_2^-$ 完全离解常数 K_d 为 3.3×10^{-21}。

解 0.005mol

18.27 通过研究 SCN^- 与 Fe^{3+} 所形成的配合物得到其 K_1、K_2、K_3 分别为 130、16、1。试问 $Fe(SCN)_3$ 的总稳定常数是多少，$Fe(SCN)_3$ 离解成最简单离子的离解常数是多少？

解 $K_s=2.1\times10^3$；$K_d=4.8\times10^{-4}$

18.28 Sr^{2+} 与 NO_3^- 会形成一个非常不稳定的配合物。在一个含有 0.00100M $Sr(ClO_4)_2$ 和 0.050M KNO_3 的溶液中，实际上只有 75%的锶是以游离 Sr^{2+} 形式存在，它们与 $Sr(NO_3)^+$ 保持平衡。试问该配合反应的 K_1 是多少？

解 6.7

18.29 在总离子强度为 1 的条件下，一个含 0.0100M $Co(NO_3)_2$ 和 0.0200M N_2H_4 的溶液，Co^{2+} 的平衡浓度$[Co^{2+}]$为 6.2×10^{-3}。假设惟一存在的配合物为 $Co(N_2H_4)^{2+}$，试问在该离子强度下形成配合物的表观 K_1 是多少？

解 38

18.30 假设上题中的溶液被稀释 2 倍(离子强度仍为 1)，计算下列物质的摩尔浓度：(a) $CoN_2H_4^{2+}$，(b) Co^{2+}，(c) N_2H_4。

解 (a) 0.0012；(b) 0.0038；(c) 0.0088

18.31 相等体积的 0.0010M $Fe(ClO_4)_3$ 和 0.10M KSCN 混合。使用题 18.27 中的数据，计算溶液平衡时以离子形式存在的 Fe^{3+}、$FeSCN^{2+}$、$Fe(SCN)_2^+$、$Fe(SCN)_3$ 的百分比。

解 8%，50%，40%，2%

18.32 0.0050M $CdCl_2$ 溶液中游离 Cd^{2+} 离子的浓度是多少？Cd^{2+} 形成的氯化物配合物的 K_1 是 10[illegible]，不考虑 K_2。

解 2.8×10^{-3}mol/L

18.33 (a) 为了将题 18.32 中游离 Cd^{2+} 的浓度减少到总镉量的$\frac{1}{10}$，需向 1L 这样的溶液中加入多少摩尔 NaCl? (b) 水中纯 $CdCl_2$ 的摩尔浓度为多少时，游离 Cd^{2+} 的浓度是总镉量的$\frac{1}{10}$?

解 (a) 0.084 M (b) 0.082 M

溶度积和沉淀

18.34 已知下列各化合物的溶解度，试计算这些化合物的溶度积？(a) $BaSO_4$：1.05×10^{-5}mol/L (b) TlBr：1.9×10^{-3}mol/L，(c) $Mg(OH)_2$：1.21×10^{-4}mol/L，(d) $Ag_2C_2O_4$：1.15×10^{-4}mol/L，(e) $La(IO_3)_3$：7.8×10^{-4}mol/L。

解 (a) 1.1×10^{-10}；(b) 3.6×10^{-6}；(c) 7.1×10^{-12}；(d) 6.1×10^{-12}；(e) 1.0×10^{-11}

18.35 已知下列各化合物的溶解度，试计算它们的溶度积？(a) CaC_2O_4：0.0055g/L；(b) $BaCrO_4$：0.0[illegible]g/L；(c) CaF_2：0.017g/L。

解 (a) 1.8×10^{-9}；(b) 2.1×10^{-10}；(c) 4.1×10^{-11}

18.36 已知 25℃时 SrF_2 的溶度积是 2.9×10^{-9}。试求：(a) 用 mol/L 和 mg/L 表示 25℃时 SrF_2 的溶解度？(b) 饱和 SrF_2 溶液中的$[Sr^{2+}]$和$[F^-]$各是多少(用 mol/L 表示)？

解 (a) 9×10^{-4}mol/L，0.11mg/L；(b) $[Sr^{2+}]=9\times10^{-4}$，$[F^-]=1.8\times10^{-3}$

18.37 在含有 0.00010M Ra^{2+} 的 500mL 溶液中，为产生 $RaSO_4$ 沉淀必须使$[SO_4^{2-}]$超过何值？$RaSO_4$ 的 K_{sp}是 4×10^{-11}。

解 2×10^{-7}

18.38 某溶液中 Mg^{2+} 的浓度是 0.001mol/L，当 OH^- 的浓度为下列各值时，是否有 $Mg(OH)_2$ 沉淀 (a) 10^{-5}mol/L；(b) 10^{-3}mol/L。$Mg(OH)_2$ 的 K_{sp}是 7.1×10^{-12}。

解 (a) 无；(b) 有

18.39 放射性示踪物可以方便地对小浓度物质的 K_{sp} 进行测量。20.0mL、0.0100M 的 $AgNO_3$ 溶液含有放射性银，其强度为每毫升每分钟 29 610 个信号，将其与 100mL、0.0100M 的 KIO_3 溶液混合，并准确稀释至 400mL。在溶液达到平衡后，过滤除去其中的所有固体。在滤液中发现银的放射性强度变为每毫升每分钟 47.4 个信号。试计算 $AgIO_3$ 的 K_{sp}？

解 3.2×10^{-8}

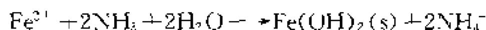
18.40 在一种测定汽油硫含量的经典方法中，以产生硫酸钡沉淀作为其最终的化学反应。该方法要求待测溶液中的含硫量最多不能超过 1μg，那么要想使这样的溶液产生沉淀，钡离子浓度必须超过何值？$BaSO_4$ 的 K_{sp} 为 1.1×10^{-10}。

解 $[Ba^{2+}]$至少是 1.4×10^{-3}M

18.41 某溶液含有0.0100mol/L的Cd^{2+}和0.0100mol/L的Mg^{2+}。(a) 在一种金属不沉淀的情况下，pH为何值可使另一种金属以氢氧化物形式达到最大沉淀量(指出是哪种金属氢氧化物沉淀)。(b) 沉淀金属保留在溶液中的量是多少？(c) 为了避免较易溶解的金属意外沉淀，化学家会在溶液的pH值比(a)的计算值小0.50个单位时停止碱的加入。此时不易溶解的金属保留在溶液中的量是多少？$Mg(OH)_2$的K_{sp}是7.1×10^{-12}，$Cd(OH)_2$的K_{sp}是4.5×10^{-15}。

解☞ (a) 9.43，$Cd(OH)_2$沉淀；(b) 6.3×10^{-7}；(c) 6.2×10^{-3}

18.42 当用氨沉淀金属氢氧化物时，由于铵离子的形成会使溶液被缓冲。例如：



$$Fe^{2+}+2NH_3+2H_2O \longrightarrow Fe(OH)_2(s)+2NH_4^+$$

将浓缩的0.0400mol NH_3添加到1L 0.0100 M的$FeSO_4$溶液中，不考虑体积的变化。已知$Fe(OH)_2$的$K_{sp}=2\times10^{-15}$；NH_3的$K_b=1.75\times10^{-5}$。计算(a) 最终的$[Fe^{2+}]$；(b) 最终的pH值。

解☞ (a) 5×10^{-6}；(b) 9.24

18.43 用Mg^{2+}替代Fe^{2+}来计算18.42题，你将发现因为$Mg(OH)_2$的K_{sp}为7.1×10^{-12}而使问题变得比较复杂(提示：采用逐次逼近法能够容易地解出高次代数方程)。

解☞ (a) $[Mg^{2+}]=0.0041$；(b) pH=9.62

18.44 在得到18.43题结果之后，一位化学家决定通过向0.0100M Mg^{2+}溶液中添加0.0400mol/L的NaOH得到$Mg(OH)_2$沉淀(此外，计算也变得非常容易!)。计算：(a) 最终的$[Mg^{2+}]$；(b) 最终的pH值；(c) 如果该溶液中还含有0.0200M Ca^{2+}，是否会有$Ca(OH)_2$沉淀？$Ca(OH)_2$的K_{sp}为6.5×10^{-6}。

解☞ (a) 1.8×10^{-8}；(b) 12.30；(c) 会沉淀

18.45 通过添加大量的氨可以很容易地使18.43题中的镁全部沉淀出来。当NH_3的添加量不是0.0400mol而是0.400mol时，计算18.43题的(a)和(b)，同时回答18.44题的(c)。

解☞ (a) $[Mg^{2+}]=6.4\times10^{-5}$；(b) pH=10.52；(c) 没有沉淀，因为离子积＜K_{sp}

18.46 当固体$SrCO_3$与pH为8.60的缓冲溶液平衡后，该溶液的$[Sr^{2+}]=1.6\times10^{-4}$。试问$SrCO_3$的溶度积是多少？碳酸的$K_2$是$5.61\times10^{-11}$。

解☞ 5.6×10^{-10}

18.47 一密闭容器装有pH为8.60的溶液，计算25℃时$CaCO_3$在该溶液中的溶解度？$CaCO_3$的K_{sp}是7.55×10^{-9}，碳酸的K_2是5.61×10^{-11}。

解☞ 5.9×10^{-4}mol/L

18.48 1L、0.40M的NH_3能够溶解多少AgBr？已知AgBr的K_{sp}是5.0×10^{-13}，$Ag(NH_3)_2^+$的K_d是6.0×10^{-8}。

解☞ 1.2×10^{-3}mol

18.49 将含0.0010M Cd^{2+}的中性盐溶液与含0.0072M OH^-的强碱溶液等体积混合制得溶液A。将0.0010M Cd^{2+}与标准KI溶液等体积混合制得溶液B。如果A和B溶液最终的$[Cd^{2+}]$相同，试问标准的KI溶液的浓度是多少？$Cd(OH)_2$的K_{sp}是4.5×10^{-15}，由简单离子形成CdI_4^{2-}的K_f是4×10^5。忽略其他非CdI_4^{2-}配合物中所含的镉量。

解☞ 2.3 M

18.50 用纯水溶解Ag_2SO_4和$SrSO_4$，并充分摇匀。这两个盐的K_{sp}值分别是1.5×10^{-5}和3.2×10^{-7}。计算该饱和溶液的$[Ag^+]$和$[Sr^{2+}]$。

解☞ 3.1×10^{-2}，2.1×10^{-5}

18.51 某溶液同时被MgF_2和SrF_2饱和(在水中溶解两固体直到过量为止)，计算该溶液中的$[F^-]$。两个盐的K_{sp}值分别是6.6×10^{-9}、2.9×10^{-9}。

解☞ 2.7×10^{-3}

18.52 将0.0200M $AgNO_3$和0.0200M HCN等体积混合，计算溶液平衡时的$[Ag^+]$。AgCN的K_{sp}是6.0×10^{-17}，HCN的K_a是4.93×10^{-10}。

解☞ 3.5×10^{-5}

18.53 将 0.0100M $Sr(NO_3)_2$ 和 0.0100M $NaHSO_4$ 等体积混合，计算溶液平衡时的[Sr^{2+}]和[H^+]。$SrSO_4$ 的 K_{sp} 是 3.2×10^{-7}，HSO_4^- 的 K_a（与 H_2SO_4 的 K_2 相同）是 1.2×10^{-2}。提示：需要考虑为平衡溶液中 SO_4^{2-} 的电荷所需的 H^+ 量。

解 6.7×10^{-4}、4.8×10^{-3}

18.54 过量的固体 $Ag_2C_2O_4$ 与(a) 0.00100M HNO_3，(b) 0.00030M HNO_3 混合摇匀。混合溶液平衡时[Ag^+]分别是多少？$Ag_2C_2O_4$ 的 K_{sp} 是 6×10^{-12}，$H_2C_2O_4$ 的 K_2 是 5.4×10^{-5}，由于草酸的 K 太大，游离草酸的浓度在本题中可以被忽略。

解 (a) 3×10^{-4}；(b) 3×10^{-4}

18.55 向 1L 水中加入多少 $Na_2S_2O_3$ 可使 0.00050mol 的 $Cd(OH)_2$ 刚好溶解？$Cd(OH)_2$ 的 K_{sp} 是 1.5×10^{-15}，$S_2O_3^{2-}$ 与 Cd^{2+} 形成配合物的 K_1 和 K_2 分别为 8.3×10^{3} 和 2.5×10^{2}。提示：作为解题的一部分，确定是否存在 CdS_2O_3 或 $Cd(S_2O_3)_2^{2-}$ 至关重要。

解 0.2 mol

18.56 使用[Ag^+]的量电法（下章讨论）可以进行 $AgNO_3$ 的沉淀滴定。可以用标准的 0.100M $AgNO_3$ 溶液去滴定含有 0.0010M NaCl 和 0.0010M NaI 的混合溶液。计算下面各点的[Ag^+]？(a) 第一滴定终点的一半，(b) 第一滴定终点，(c) 第二滴定终点的一半，(d) 第二滴定终点(e) 过量的滴定液与 NaCl 初始浓度相当时。AgCl 的 K_{sp} 是 1.8×10^{-10}，AgI 的 K_{sp} 是 8.5×10^{-17}。简单起见，忽略滴定液造成的体积变化。

解 (a) 1.7×10^{-13}；(b) 9.2×10^{-12}；(c) 3.6×10^{-7}；(d) 1.3×10^{-5}；(e) 1.0×10^{-3}

以下几道问题会用到有关 H_2S 的几个物理常数：

溶解度＝0.10mol/L　　$K_1=1.0\times10^{-7}$　　$K_2=1.2\times10^{-13}$

18.57 不发生沉淀的前提下，饱和 H_2S 溶液中[Ag^+]的最大可能值是多少？Ag_2S 的溶度积是 6.7×10^{-50}。

解 7.5×10^{-19}

18.58 将足量的 HCl 加入到饱和 H_2S 溶液中使[H^+]达到 2×10^{-4}，试确定此时的[S^{2-}]？

解 3×10^{-14}

18.59 如果在 H_2S 饱和溶液中含有 0.01mol/L 的 Fe^{2+} 和(a) 0.2mol/L 的 H^+，(b) 0.001mol/L 的 H^+，溶液中是否会有 FeS 沉淀？FeS 的 K_{sp} 为 8×10^{-19}。

解 (a) 没有沉淀；(b) 有沉淀

18.60 假设 1L，0.02 M 的 HCl 溶液中含 0.0010mol Cd^{2+} 和 0.0010mol Fe^{2+}，并且该溶液被 H_2S 饱和。CdS 的 K_{sp} 为 1.4×10^{-29}，FeS 的 K_{sp} 为 8×10^{-19}。(a) 确定哪些离子会以硫化物形式沉淀？(b) 反应平衡时，溶液中的 Cd^{2+} 是多少？

解 (a) 只有 CdS 会沉淀；(b) 4.7×10^{-12} mol

18.61 为了确定 Tl_2S 的溶度积，先测定出它在不含 CO_2 的纯水中的溶解度为 3.6×10^{-5} mol/L。试问该化合物的 K_{sp} 值为多少？假设溶解的硫化物全部以 HS^- 形式存在，进一步的水解产物 H_2S 可被忽略。

解 8×10^{-20}

18.62 计算纯水中 FeS 的溶解度，$K_{sp}=8\times10^{-19}$。提示：第二步水解产生的 H_2S 不能被忽略。

解 4×10^{-7} mol/L

第 19 章　电化学

这一章将从两个方面论述化学与电学之间的联系：电解是在外电源作用下电解质溶液（或熔融液）被迫发生氧化还原反应的过程，把电能转变成化学能；而原电池反应则正好相反，是自发地把化学能转变成电能的过程。

电学的单位

库仑(C)是国际单位制中的电量单位。从基本粒子的角度看，这个基本单位就是一个质子所带的电量，在数值上等于一个电子所带的电量。任何一个化学微粒所带的电量都是这个基本单位电量 1.602×10^{-19}C 的整数倍。

电流又叫作**电流强度**，是电荷的流动速率，在国际单位制中以安培(A)为单位。1A 等于 1s 内通过 1C 电量的速率，即 1A=1C/s。

电路中两点的电势差使电量从一个点传输到另一个点。伏特(V)是电势差的国际单位。当 1C 电量通过 1V 电势差，它就获得 1J 的能量：

$$\text{能量(J)}=\text{电量(C)}\times\text{电势差(V)}=\text{电流(A)}\times\text{时间(s)}\times\text{电势差(V)} \qquad (19-1)$$

瓦特(W)是电流功率或其他功率的国际单位；当 1s 内作了 1J 的功时，就产生了 1W 的功率。据(19-1)

$$\text{电功率(W)}=\text{电流(A)}\times\text{电势差(V)} \qquad (19-2)$$

通常我们在电化学研究中所涉及的是直流电(DC)。但是以上给出的电学单位定义同样适用于在家庭和实验室中普遍应用的交流电(AC)。

Faraday 电解定律

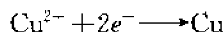
1. 电极上析出的或沉淀出的任意物质的质量与通过电解质溶液的电量（即库仑数）成正比。
2. 通过相同的电量（即通过相同的库仑数）析出或沉淀出不同物质的质量与各种物质的当量质量（见第 12 章）成正比。

该定律是法拉第在发现电子前半个多世纪凭经验得出的，现在我们知道这是物质电学性质的一个简单结论。电解时，还原反应一定发生在阴极，通过外电路电子流向该电极；氧化反应一定发生在阳极，在此电极失去电子，离开电解池。根据电流连续性原则，在阴极释放电子的速率必须与阳极提供电子的速率相等。根据氧化-还原反应的当量质量的定义（即转移 1 摩尔电子时，与反应有关的物质的摩尔质量的分数），电极反应的当量数必须与迁入或迁出电解池的电量成正比，事实上也就是电极反应的当量数必须与电路中移动的电子的摩尔数相等。Faraday 常数($\mathscr{F}$*)等于 1 摩尔电子所带的电量：

$$\mathscr{F}=(1.602\times10^{-19}\text{C/电子})\times(6.022\times10^{23}\text{电子/mol})=9.65\times10^{4}\text{C/mol}$$

符号 $n(e^-)$ 通常用来表示电子电荷的摩尔数，即当量数。

电解反应所需的当量质量通过写出电极过程的平衡半反应确定。例如电解还原 Cu^{2+} 的阴极反应是

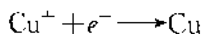


$$Cu^{2+}+2e^-\longrightarrow Cu$$

铜的当量质量是摩尔质量的一半。如果是 Cu^+ 的溶液电解，由于形成一个铜原子只得到一个电子，所以 Cu^+ 的当量质量就是铜的摩尔质量

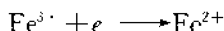
---

* 按最新国家标准，应用“F”表示 Faraday 常数。为遵从原书风格，中文译本保留了原书的表示方法。



$$Cu^{+}+e^{-}\longrightarrow Cu$$

跟一般的氧化-还原反应一样，为了计算电解质的当量质量常常需要知道具体电极反应的相关数据。若含有 Fe^{3+} 的溶液在低电压下电解，Fe^{3+} 的电极反应如下：



$$Fe^{3+}+e^{-}\longrightarrow Fe^{2+}$$

Fe^{3+} 的当量质量就等于它的摩尔质量。在高电压下，Fe^{3+} 的电极反应如下：



$$Fe^{3+}+3e^{-}\longrightarrow Fe$$

Fe^{3+} 的当量质量就等于它的摩尔质量的1/3。

原电池

许多氧化-还原反应可以产生电能，这种用来产生电流的装置叫做原电池或电化学电池。原则上讲，原电池中的反应总是自发的，并在水溶液介质中进行的氧化还原反应，它应满足以下实验要求：

1. 氧化剂、还原剂互相没有物理接触，而是分别置于分隔的称为半电池的小室中。每个半电池中都含有溶液和导体（电极），导体通常为金属。
2. 电极有多种类型，或者固体物质在金属电极上沉淀，或气体在惰性电极周围鼓泡，或溶液中的溶质包围着惰性电极。有时还原剂或氧化剂本身在半电池中就作为电极。在电解过程中，发生还原反应的电极称为阴极，发生氧化反应的电极称为阳极。
3. 半电池中的溶液通过某种方式连接起来使离子可以在它们之间迁移。下面几种做法可以达到这个目的：(a)小心地使低浓度溶液在高浓度溶液的上方形成层；(b)用多孔物将两种溶液隔开，这种多孔物如烧结的玻璃，没上釉的素瓷或掺有某种电解质溶液的纤维；(c)在两种溶液之间插入一种电解质溶液（盐桥）。

若电极通过外线路连接起来，那么两个电极间的电势会产生电流，使半电池的反应继续进行。

图19-1(a)所示为一个简单的原电池，在该原电池中每个半电池由一金属及含有该金属离子的溶液组成。在后面的小节将介绍如何判断和计算氧化-还原反应的方向、电流的方向以及开路电压（就是电动势）的方法。反应物、产物的状态不同，半电池的结构也不同。图19-1(b)所示的为氢半电池，该电池中被还原出的 $H_2(g)$ 被铂表面吸收。铂是导电体，它本身是化学惰性的。图19-1(c)所示的半电池中氧化型物质和还原型物质都在溶液中，惰性导体Pt通过外电路转移电子。

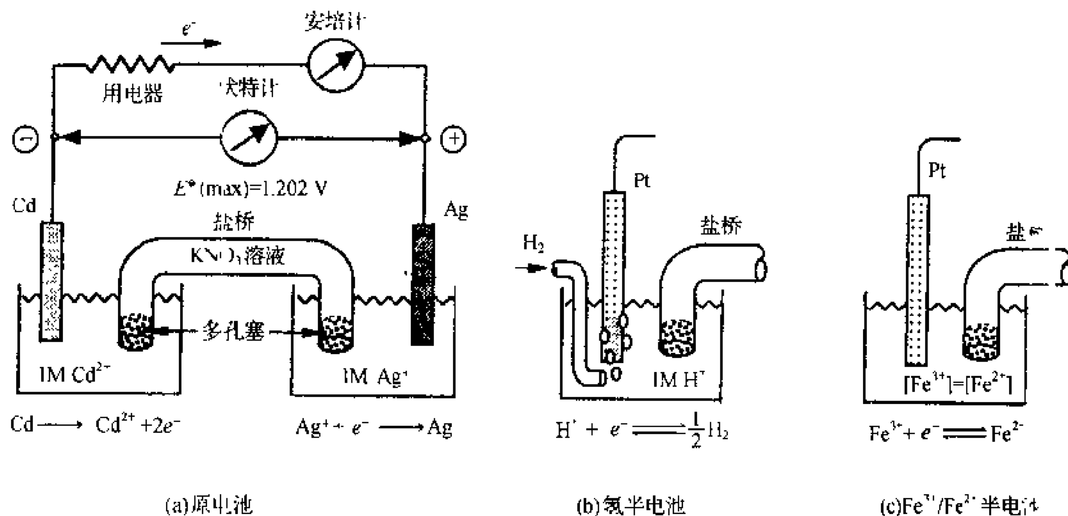


图19-1　原电池构造示意图

虽然本章所涉及的反应主要是在水介质中进行，但所得的定律也适用于诸如燃料电池和

高温电池这些含有特殊的非水电解质的电池。

标准半电池电势

每个半电池所发生的反应可以用第 11 章所讲的离子电子半反应方程式来表示。整个电池的运行包括电子在外电路中的流动。氧化反应所产生的电子进入阳极，通过外电路流动到阴极，并在阴极由还原反应消耗掉。根据无支路闭合电路各个点的电流强度相等的原理，氧化反应所产生的电子数与还原反应所消耗的电子数应完全相等。读者应该记得在第 11 章介绍配平氧化-还原反应方程式时，最后将两个半反应合并成一个完整的平衡方程式也用到了上述得失电子数守恒原理。

还原剂所在的半电池中，氧化产物随着电池反应的进行逐渐积累起来。还原剂和它的氧化产物一起称为电对，在电池反应进行时，它们在同一个小室中。类似的，另一个半电池包含由氧化剂和它的还原产物组成的电对。也就是说在每个半电池中同时包含有同一种元素的不同氧化数的两个物种所组成的电对。任意一对电对都是由氧化还原半反应的产物和反应物组成，有时是原电池的还原半反应，有时是原电池的氧化半反应，这取决于另一对是什么。例如电对 Fe^{3+}/Fe^{2+} 如果与强还原性电对 Zn^{2+}/Zn 组合，它起氧化作用；若改成与强氧化性的电对 Ce^{4+}/Ce^{3+} 组合时，它起还原作用。在书写电对时习惯上把氧化型写在前面，此写法对应于还原过程，即氧化型物质被还原成还原型物质。

每对电对都有消耗电子的本能。这种能力可以表示为数值，称为电极电势。电极电势可以用符号 $E^*(Fe^{3+}/Fe^{2+})$ 或 $E(Zn^{2+}/Zn)$ 表示。两个电对可组合成一个完整的电池，电极电势高的电对中的氧化型物种作为氧化剂，它在正极上获得来自外电路的电子；另一电对中的还原型物种作为还原剂，它向负极输送电子到外电路。电流流动的驱动力是电极电势的代数差，在数值上它等于电池输出的电动势，即电流为零时所测得的路端电压。

表 19-1 25℃标准电极电势

反应	$E^\ominus$/V	反应	$E^\ominus$/V
$F_2+2e^- \longrightarrow 2F^-$	2.87	$Fe(CN)_6^{3-}+e^- \longrightarrow Fe(CN)_6^{4-}$	0.361
$S_2O_8^{2-}+2e^- \longrightarrow 2SO_4^{2-}$	1.96	$Co(dip)_3^{3+}+e^- \longrightarrow Co(dip)_3^{2+}$	0.34
$Co^{3+}+e^- \longrightarrow Co^{2+}$	1.92	$Cu^{2+}+2e^- \longrightarrow Cu$	0.34
$H_2O_2+2H^++2e^- \longrightarrow 2H_2O$	1.763	$Ge^{2+}+2e^- \longrightarrow Ge$	0.247
$Ce^{4+}+e^- \longrightarrow Ce^{3+}$ (在 1 M $HClO_4$ 中)	1.70	$PdI_4^{2-}+2e^- \longrightarrow Pd+4I^-$	0.18
$MnO_4^-+8H^++5e^- \longrightarrow Mn^{2+}+4H_2O$	1.51	$Sn^{4+}+2e^- \longrightarrow Sn^{2+}$	0.15
$Cl_2+2e^- \longrightarrow 2Cl^-$	1.358	$Ag(S_2O_3)_2^{3-}+e^- \longrightarrow Ag+2S_2O_3^{2-}$	0.017
$Tl^{3+}+2e^- \longrightarrow Tl^+$	1.25	$2H^++2e^- \longrightarrow H_2$	0.0000
$MnO_2+4H^++2e^- \longrightarrow Mn^{2+}+2H_2O$	1.23	$Ge^{4+}+2e^- \longrightarrow Ge^{2+}$	0.00
$O_2+4H^++4e^- \longrightarrow 2H_2O$	1.229	$Pb^{2+}+2e^- \longrightarrow Pb$	−0.126
$Br_2+2e^- \longrightarrow 2Br^-$	1.065	$Sn^{2+}+2e^- \longrightarrow Sn$	−0.14
$AuCl_4^-+3e^- \longrightarrow Au+4Cl^-$	1.002	$Ni^{2+}+2e^- \longrightarrow Ni$	−0.257
$Pd^{2+}+2e^- \longrightarrow Pd$	0.915	$Tl^++e^- \longrightarrow Tl$	−0.336
$Ag^++e^- \longrightarrow Ag$	0.7991	$Cd^{2+}+2e^- \longrightarrow Cd$	−0.403
$Fe^{3+}+e^- \longrightarrow Fe^{2+}$	0.771	$Fe^{2+}+2e^- \longrightarrow Fe$	−0.44
$O_2+2H^++2e^- \longrightarrow H_2O_2$	0.695	$Zn^{2+}+2e^- \longrightarrow Zn$	−0.7626
$I_2(s)+2e^- \longrightarrow 2I^-$	0.535	$Na^++e^- \longrightarrow Na$	−2.713
$Cu^++e^- \longrightarrow Cu$	0.520	$Li^++e^- \longrightarrow Li$	−3.040

* 在我国近年的出版物中，电极电势的符号一般用"φ"表示。为保持原书风格，我们仍采用原书的符号"E"表示。

电极电势的数值取决于化学物质的特性、温度和每一对组分的含量。为了有参考依据，将标准状态下的各半电池的电极电势值列制成表。所有化学物质的标准状态定义为：气体气压1atm（习惯上通常用1bar为标准态，但换算后变化非常小）、纯液体或纯固体，以及在平衡的半电池反应中出现的非气体溶质的溶液浓度为1mol/L。这些参考电势称为标准电极电势，用符号$E^\ominus$表示。整个电池的标准电动势也用这个符号$E^\ominus$表示，其数值可以由所有反应物、产物的标准电极电势得到。表19－1列出了25℃时的部分电对的标准电极电势。为了获得各种电对的电极电势的相对大小，必须选定一个通用的标准电极，这就是标准氢电极，并规定$E^\ominus(H^+/H_2)=0$。将标准氢电极与待测电极组成电池后，测量该原电池的电动势，就可求算出各种电对的电极电势的相对数值了。表19－1中的某些数据可能与其他教材中的数据不完全一致，但是本书中的相关计算均采用此表数据。

$E^\ominus$的代数值比标准氢电极大的电对（如F_2/F^-）具有强氧化性，可从电极上获得电子，并且相对于标准电极它通常是正极。相反，$E^\ominus$的代数值比标准氢电极小的电对（如Li^+/Li）具有强还原性，即它被氧化，从而将电子转移到电极上。这类标准电极相对于标准氢电极通常是负极，因为外电路从该半电池中得到电子。

利用标准电极电势值可大致判断各物种的相对氧化-还原能力。判断原则为：$E^\ominus$的代数值大的（即很大的正数，如F_2/F^-）电对中的氧化型物种（F_2）具有强氧化性，能够氧化$E^\ominus$的代数值小的（即很大的负数，如Li^+/Li）电对中的还原型物种（Li）。换言之，$E^\ominus$的代数值小的（Li^+/Li）电对中的还原型物种（Li）具有强还原性，可以被$E^\ominus$的代数值大的（F_2/F^-）电对中的氧化型物种（F_2）所氧化。

电对的组合

正如前面所述，两个半电池组合成一个完整电池时，得失电子数恰好相互抵消掉。与之不同，还有另一种组合半电池反应的方法，在组合过程中得失电子数不能相互抵消。这是一种假想情况，通常利用这种方法可以从已知某些半电对的标准电极电势很简便地求算出另一电对的未知标准电极势。此时必须仔细考虑得失电子的数目。在本章的稍后内容中将要讨论到，如果n是半反应的得（或失）电子数，则$nE^\ominus$与电池反应的标准Gibbis函数变成正比。在第16章中，把两反应相加时，两反应的Gibbis函数变也相加，从而得到总反应的Gibbis函数变。这一原理如下所述：

如果两个还原半反应相加或相减而得到第三个还原反应，两个产物的$nE^\ominus$也应相应地相加或相减而得到所得反应的$nE^\ominus$值。

例1　参考表19－1的有关数据计算(Fe^{3+}/Fe)的$E^\ominus$。

	$E^\ominus$	n	$nE^\ominus$
$Fe^{2+}+2e^-\longrightarrow Fe$	−0.44V	2	−0.88V
$Fe^{3+}+e^-\longrightarrow Fe^{2+}$	0.77V	1	0.77V
总和：$Fe^{3+}+3e^-\longrightarrow Fe$		3	−0.11V

因此所得反应的$nE^\ominus=-0.11V$，$n=3$，$E^\ominus=-0.11/3=-0.04V$

这一原理可以大大缩短标准电极电势表格的长度，因为许多表格中没列出的半反应的电极电势也能够计算出来。

Gibbs函数变、非标准电势以及氧化还原反应的方向

由式(16－4)可知，在恒温、恒压条件下，系统Gibbs函数变的降低等于系统所做的最大非体积功。原电池所作的电功等于电压乘以每个电极输送的电量[式(19－1)]。因为1 mol电子所带的电量为$\mathscr{F}$($\mathscr{F}=N_Ae=96485$ C/mol)，所以电功(J)$=n\mathscr{F}E$。原电池所做的最大功就等于可逆的电极反应的$n\mathscr{F}E$。如果在极为微小的电流条件下测定电池的路端电压，此时许多电极都可以近似地认为是可逆的，则路端电压近似等于电动势。表19－1中的数据就是采用此

法测得的。由于电功是原电池所做功的惟一形式，而且不是体积功，故 Gibbs 函数变可为如下定义：

$$\Delta G = -n\mathscr{F}E \qquad (19-3)$$

电池电动势与反应物和产物浓度的关系可以从已知的 ΔG 与浓度的关系推导出来

$$E = -\frac{\Delta G}{n\mathscr{F}} = -\frac{\Delta G^{\ominus} + RT\ln Q}{n\mathscr{F}} \qquad (19-4)$$

此处同第 16 章一样，当 ΔG 的单位是焦耳时，$R=8.3145\text{J/K}$。当所有反应物和产物都是在标准状态下，$Q=1$（见第 16 章），$E=E^{\ominus}$；因此 $\Delta G^{\ominus}=-n\mathscr{F}E^{\ominus}$。代入式（19－4），我们得到能斯特方程：

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{n\mathscr{F}}\ln Q \qquad (19-5)$$

将常量合并以及将自然对数转换为常用对数，25℃时电势（V）的表达式为

$$E = E^{\ominus} - \frac{0.0592}{n}\lg Q \qquad (19-6)$$

在式（19－6）中，n 是无量纲纯数。对于半反应，n 就是半反应方程式的得或失电子数；对于一个完整的电池反应，n 就是在抵消电子之前包含在一个半反应方程式中的电子数。能斯特方程和化学平衡定律紧密联系，Le Chatelier 原理就像可以定性判断平衡产物一样，也可以用来定性判断浓度对电池电动势的影响。因为 Q 项的分子为产物的浓度，分母为反应物的浓度，所以产物的浓度增大，电势减小，反应物的浓度增大，电势升高。用同样的方程也可用来描述单个半电池的电极电势与浓度的关系。此时反应商 Q 的分子为平衡半反应的还原产物，分母为相应的还原剂。但在反应商 Q 中不计入电子。例如：

$$E(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = E^{\ominus}(Fe^{3+}/Fe^{2+}) - 0.0592\lg\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

$$E(MnO_4^-/Mn^{2+}) = E^{\ominus}(MnO_4^-/Mn^{2+}) - \frac{0.0592}{5}\lg\frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-][H^+]^8}$$

自发氧化还原反应

若整个电池的电动势为正，由式（19－3）可知 Gibbs 函数变为负。故相应的氧化还原反应是自发的，原电池也会自发地进行工作，发生氧化反应的半电池将电子提供到外电路。若电动势为负，Gibbs 函数变则为正，相应的反应就不能自发地进行。上述判据无论是对原电池的反应还是对将反应物和产物混合在同一个容器中进行的普通的氧化-还原反应过程都是有效的，因为一个反应的 Gibbs 函数变只与浓度有关而与反应的进行方式无关。该判据也适用于浓度取一般数值的非标准态。由能斯特方程求得半电池的电势 E，并用 E 代替 $E^{\ominus}$ 进行判据。由（19－6）式可见，各浓度项是处于对数算符之内，因此浓度项对 E 的影响不如 $E^{\ominus}$。通常如果 E 和 $E^{\ominus}$ 两个值相差几十分之一伏，即使有些偏离于标准态也不会改变基于 $E^{\ominus}$ 的定性判断结果。

应当指出，上述判据只告诉我们一个氧化-还原反应能否发生，而并未提及反应发生的速率。

电解的电极反应

电池电动势为负的非自发氧化还原反应可以通过电解使之发生，即借助外加电压将电子输送给发生还原反应的电对，从发生氧化反应的电对夺取电子。电解所需的最小外加电压可以通过计算反应的电动势求得（实际上，电解电压应大于该最小值，因为反应速率不为零时电极过程是不可逆的）。

在电解池的两极反应中，正离子得到电子或负离子给出电子的过程都称为放电。在近似可逆的条件下，有下述一般规律：

在阴极，电极电势代数值最大的电对中的还原型物种最易放电；而在阳极，最先放电的是电极电势最小的电对中的氧化型物种。

在使用上述规律时，应注意以下几点：(a) 溶质分子或离子可以发生氧化或还原反应；(b) 阳极本身可以发生氧化反应；(c) 溶剂可以发生氧化或还原反应。

例 2　以 25℃时的水为例，说明(c)的可能性。

由表 19－1 数据可知水能被还原为氢分子：



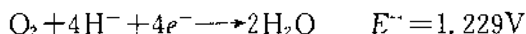
$$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2 \qquad E^\ominus = 0.0000V$$

假设 H_2 的分压允许达到 1atm。在中性溶液中$[H^+]=10^{-7}$，且 H_2 的分压一直为 1atm，

$$E = E^\ominus - \frac{0.0592}{2}\lg\frac{P(H_2)}{[H^+]^2} = 0.0000 - 0.0296\lg\frac{1}{(10^{-7})^2}$$
$$= 0.0000 - 0.0296 \times 14 = -0.414V$$

因此，水在中性溶液中比在酸性溶液中更不易于还原，而 H_2 则更易于氧化。

水被氧化成氧分子，表 19－1 中最合适的半反应为



$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow 2H_2O \qquad E^\ominus = 1.229V$$

$E^\ominus$ 参考的标准态是 $O_2(g)$ 的分压为 1atm，$[H^+]=1mol/L$。用能斯特方程计算上面中性溶液中半电池的 E，此处 $[H^+]=10^{-7}$。假设 O_2 仍为标准态，$P(O_2)=1atm$，

$$E = E^\ominus - \frac{0.0592}{4}\lg\frac{1}{[H^+]^4 P(O_2)} = 1.229 - 0.0148\lg\frac{1}{(10^{-7})^4}$$
$$= 1.229 - 0.0148 \times 28 = 0.815V$$

因此，氧气在中性溶液中比在酸性溶液中更不易于还原，但水更易于氧化。

$E^{\ominus\prime}$ 值的应用

由上面的例子可知，在涉及 H^+ 或 OH^- 的半反应中，当溶液近于中性时，实际的电极电势值与 $E^\ominus$ 值将会有很大的差别。由于大多数生物细胞中的反应都在 pH 值接近 7 的溶液中进行，生物化学家习惯地将此时的电极电势定义为 $E^{\ominus\prime}$。在该定义中除了 H^+ 和 OH^- 外，所有物质的浓度都取 1mol/L，而$[H^+]=10^{-7}$。前面计算得到的值，－0.414V、0.815V，就是 H^+/H_2、O_2/H_2O 的 $E^{\ominus\prime}$ 值。另外，对于在 pH＝7 的缓冲溶液中进行的反应，下面给出了电极电势的改写形式：

$$pH=7 \quad E = E^{\ominus\prime} - \frac{0.0592}{n}\lg\frac{[还原型]}{[氧化型]} \tag{19-7}$$

式(19－7)中，[还原型]/[氧化型]与 Q 项类似，只是不包括$[H^+]$、$[OH^-]$。

由于在实际应用中，大多数氧化型和还原型(H^+、OH^- 除外)浓度的数量级往往相同，所以 E 值和 $E^{\ominus\prime}$ 值相差不大。使用 $E^{\ominus\prime}$ 值的另一优点是将 pH＝7 时的$[H^+]$也作为标准态，从而不必考虑氧化型、还原型物质的各种电离状态。当 pH 值恒定时，各离子状态的相对比例随之确定，而且在生物化学应用中已习惯地将[还原型]或[氧化型]定义为相对化学计量浓度，即电极反应中还原型一方各物种浓度的乘积或氧化型一方各物种浓度的乘积。

习 题 解 答

电学单位

19.1　一盏灯的电流为 2.0A。计算 30s 内通过灯丝的电量(C)？

解　　电量(C)＝电流(A)×时间(s)＝(2.0A)×(30s)＝60C

19.2　一电镀池使用 5A 的电流，计算通过 36 000C 电量需要的时间？

解　　$时间(s) = \frac{电量(C)}{电流(A)} = \frac{36\,000C}{5A} = 7\,200s = 2h$

19.3　一发电机在 120V 时输送 15A 的电流。计算：(a) 发电机提供的电功率(kW)？(b) 发

电机在2h内提供的电能(kW · h)? (c) 若电费为每千瓦小时6美分,电能的成本为多少?

解☞　(a) 电功率=(15A)(120V)=1800W=1.8kW

(b) 电能=(1.8kW)(2h)=3.6kW · h

(c) 成本=(3.6kW · h)(6美分/kW · h)=22美分

19.4　一电阻加热器绕在50g的金属柱上。加热器上通过电流强度为0.65A的电流24s,且同时在电热器上测得的电压降为5.4V。金属柱的温度由加热前的22.5℃升至29.8℃。若忽略金属柱与环境间的热交换,计算金属柱的热容(J/g · K)。

解☞　由式(19-1)

$$输入电能=(0.65A)(5.4V)(24s)=84J$$

又因为

$$输入电能=(质量)\times(热容)\times(升高的温度)$$

故

$$84J=(50g)(热容)[(29.8-22.5)K]$$

解得,热容=0.23J/g · K

19.5　计算电流强度为10^{-16}A的电流每秒通过一段铜导线的电子的个数

解☞　因为1A=1C/s,

$$速率=\frac{10^{-16}C/s}{1.6\times10^{-19}C/个电子}=600个电子/s$$

电解的法拉第定律

19.6　0.2mol电子通过三个串连的电解池。三个电解池中分别装有:Ag^{+}、Zn^{2+}、Fe^{3+}。假设每个电解池中,阴极只发生离子还原为金属的反应。计算每个电解池中应沉积出多少克金属?

解☞　1mol电子还原出1当量金属,Ag^{+}、Zn^{2+}、Fe^{3+}的当量质量分别为

$$\frac{107.9}{1}=107.9\quad\frac{65.39}{2}=32.70\quad\frac{55.85}{3}=18.62$$

$$沉积出的Ag=(0.2mol\ e^{-})(107.9g/mol\ e^{-})=21.58g$$

$$沉积出的Zn=(0.2mol\ e^{-})(32.70g/mol\ e^{-})=6.54g$$

$$沉积出的Fe=(0.2mol\ e^{-})(18.62g/mol\ e^{-})=3.72g$$

19.7　通过5.00A的电流30min,阴极析出3.048g Zn。计算Zn的当量质量?

解☞

$$库仑数=(5.00A)[(30\times60)s]=9.00\times10^{3}C$$

$$n(e^{-})=\frac{9.00\times10^{3}C}{9.65\times10^{4}C/mol\ e^{-}}=0.0933mol\ e^{-}$$

$$当量质量=通过1\ mol\ e^{-}析出的质量=\frac{3.048g}{0.0933mol\ e^{-}}=32.7g/eq$$

19.8　在某电解实验中,一定强度的电流2h内使0.504g氢气逸出。计算相同的电流在相同的时间内能使多少克O_2逸出和能使多少克Cu沉积(从Cu^{2+}溶液中)?

解☞　通过相同库仑数电量所释放出的不同物质的质量与它们的当量质量成正比。当量质量分别为:H_2 1.008;O_2 8.00(见下面);Cu 31.8。

$$0.504g氢气的当量数=\frac{0.504g}{1.008g/eq}=0.500eq$$

故分别释放出0.500eq O_2、0.500eq Cu。

$$释放出O_2的质量=0.500eq(8.00g/eq)=4.00g$$

$$释放出Cu的质量=0.500eq(31.8g/eq)=15.9g$$

电解质溶液中的任何物质的当量质量都是由具体的电极反应决定的,对于从水中释放出氧气,阳极反应是



$$2H_2O\longrightarrow O_2+4H^{+}+4e^{-}$$

O_2 的摩尔质量是 32.00。当量质量等于摩尔质量除以要生成 1 个分子必须通过的电子数，即 32.00/4 = 8.00。

19.9 将可以使 2.158g Ag 析出的电量通过某金盐的溶液，结果析出 1.314g Au。银的当量质量为 107.9。计算金的当量质量及金盐中金的氧化态？

解
$$2.158\text{g Ag 的当量数} = \frac{2.158\text{g}}{107.9\text{g/eq}} = 0.02000\text{eq Ag}$$

故 1.314g Au 必为 0.02000eq，于是

$$\text{Au 的当量质量} = \frac{1.314\text{g}}{0.02000\text{eq}} = 65.70\text{g/eq}$$

$$\text{氧化态} = \text{还原出一个金原子需要的电子数}$$

$$= \frac{\text{Au 的摩尔质量}}{\text{Au 的当量质量}} = \frac{197.0}{65.7} = 3$$

19.10 125A 的电流通过含有 Al_2O_3 的电解池。计算沉积出 100g Al 需要的时间？假设 Al 是阴极反应的惟一产物。

解
$$\text{Al 的当量质量} = \left(\frac{1}{3}\text{摩尔质量}\right) = \frac{1}{3}(27.0) = 9.0\text{g Al/mol } e^-$$

$$n(e^-) = \frac{100\text{g Al}}{9.0\text{g Al/mol } e^-} = 11.1\text{ mol } e^-$$

$$\text{时间} = \frac{\text{电量}}{\text{电流强度}} = \frac{(11.1\text{mol } e^-)(9.65\times10^4\text{ C/mol } e^-)}{125\text{A}} = 8.6\times10^3\text{s} = 2.4\text{h}$$

19.11 某电镀槽中装有 $NiSO_4$ 溶液，用 15.0A 的电流镀镍。在阴极生成 Ni 和 H_2，生成 Ni 的效率为 60%。试问：(a) 每小时在阴极镀上多少镍？(b) 若阴极是由边长为 4.0cm 的正方形构成的双面金属时，已知 Ni 的密度是 8.9g/cm³，则镍的厚度为多少？(c) 每小时生成 H_2 的体积(S.T.P.)为多少？

解 (a)
$$\text{库仑总数} = (15.0\text{A})(3600\text{s}) = 5.40\times10^4\text{C}$$

$$n(e^-) = \frac{5.40\times10^4\text{C}}{9.65\times10^4\text{C/mol } e^-} = 0.560\text{mol } e^-$$

$$\text{沉积 Ni 的当量数} = (0.60)(0.560\text{mol } e^-)(1\text{ eq Ni/mol } e^-) = 0.336\text{eq Ni}$$

$$\text{Ni 的当量质量} = \frac{1}{2}(\text{摩尔质量}) = \frac{1}{2}(58.69) = 29.3\text{g/eq}$$

$$\text{沉积 Ni 的质量} = (0.336\text{eq})(29.3\text{g/eq}) = 9.8\text{g}$$

(b)
$$\text{两面的面积} = 2(4.0\text{cm})(4.0\text{cm}) = 32\text{cm}^2$$

$$9.8\text{g Ni 的体积} = \frac{\text{质量}}{\text{密度}} = \frac{9.8\text{g}}{8.9\text{g/cm}^3} = 1.10\text{cm}^3$$

$$\text{镀镍的厚度} = \frac{\text{体积}}{\text{面积}} = \frac{1.10\text{cm}^3}{32\text{cm}^2} = 0.034\text{cm}$$

(c)
$$\text{逸出 } H_2 \text{ 的当量数} = (0.40)(0.560\mathscr{F})(1\text{eq}H_2/\mathscr{F}) = 0.224\text{eq } H_2$$

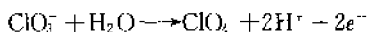
$$1\text{eq}(\text{即}\frac{1}{2}\text{mol 的体积})H_2 \text{ 的体积} = \frac{1}{2}(22.4\text{L}) = 11.2\text{L } H_2$$

$$\text{析出 } H_2 \text{ 的体积} = (0.224\text{eq})(11.2\text{L/eq}) = 2.51\text{L } H_2$$

注意：符号 $\mathscr{F}$(法拉第单位)的使用，它相当于 mol e^-。

19.12 在电解池中由 $NaClO_3$ 得到 245g 的电解产物 $NaClO_4$，需提供多少电量？由于有副反应，阳极上期望反应效率为 60%。

解 首先必须求出反应中 $NaClO_4$ 的当量质量。阳极平衡反应方程式为



$$ClO_3^- + H_2O \longrightarrow ClO_4^- + 2H^+ + 2e^-$$

$$NaClO_4 \text{ 的当量质量} = \frac{\text{摩尔质量}}{\text{迁移的电子数}} = \frac{122.5}{2} = 61.2$$

$$NaClO_4 \text{ 的当量数} = \frac{245\text{g}}{61.2\text{g/eq}} = 4.00\text{eq } NaClO_4$$

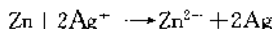
$$n(e^-) = \frac{4.00\text{eq}}{0.60\text{eq 阳极产物/mol } e^-} = 6.7\text{mol } e^-$$

$$\text{库仑数} = (6.7\text{mol } e^-)(9.6\times10^4\text{ C/mol } e^-) = 6.4\times10^5\text{C}$$

原电池和电极过程

19.13 计算(Zn^{2+}/Zn)和(Ag^{+}/Ag)组成的电池的标准电动势。哪个电对是负极？写出单位相对浓度(标准状态)时电池反应方程式。

解 由表 19-1 可查到(Zn^{2+}/Zn)和(Ag^{+}/Ag)的标准电极电势，分别为 −0.763V 和 +0.799V。标准电池电动势等于二者的差值，0.799−(−0.763)=1.562V。银电极的电势相对高，故 Ag^{+} 是氧化剂。电对(Zn^{2+}/Zn)提供还原剂，为负极。方程式是



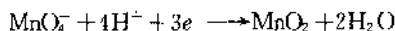
$$Zn + 2Ag^{+} \longrightarrow Zn^{2+} + 2Ag$$

19.14 在单位相对浓度条件下，Fe^{3+} 能否将 Br^{-} 氧化成 Br_2？

解 由表 19-1 知，电对(Fe^{3+}/Fe^{2+})的标准电极电势为 0.771V，比(Br_2/Br^{-})的标准电极电势 1.065V 低。因此 Fe^{2+} 能还原 Br_2，但 Br^{-} 不能还原 Fe^{3+}，即 Fe^{3+} 不能氧化 Br^{-}。另一方面，对于 I^{-}，它的标准电极电势要比(Br_2/Br^{-})低得多，为 0.535V，很容易被 Fe^{3+} 氧化为 I_2。

19.15 计算在酸溶液中(MnO_4^{-}/MnO_2)的标准电极电势([H^{+}]=1.00M)

解 电对的还原反应为



$$MnO_4^{-} + 4H^{+} + 3e \longrightarrow MnO_2 + 2H_2O$$

该反应可以写为表 19-1 列出的标准电极电势的两个半反应的差。$nE^{\ominus}$ 也相应地相减。

	n	$E^{\ominus}$	$nE^{\ominus}$
$MnO_4^{-} + 8H^{+} + 5e^{-} \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	5	1.51V	7.55
$MnO_2 + 4H^{+} + 2e^{-} \longrightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	2	1.23	2.46
差：$MnO_4^{-} - MnO_2 + 4H^{+} + 3e^{-} \longrightarrow 2H_2O$	3		5.09V

重新组合，$MnO_4^{-} + 4H^{+} + 3e^{-} \longrightarrow MnO_2 + 2H_2O$ 为所需反应，此处 $n=3$

$$所求反应的\ E^{\ominus} = \frac{5.09}{3} = 1.70V$$

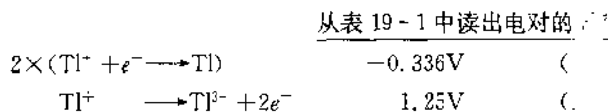
19.16 预测 25℃时，(a) 铊与(b) 铜中间氧化态的水溶液的稳定性。

解 (a) 本题的关键是中间态 Tl^{+} 能否自发地分解成低价态 Tl 和高价态 Tl^{3+}。假设的歧化反应为



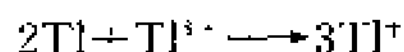
$$3Tl^{+} \longrightarrow 2Tl + Tl^{3+}$$

用离子电子法可以写为



	从表 19-1 中读出电对的 $E^{\ominus}$	
$2\times(Tl^{+} + e^{-} \longrightarrow Tl)$	−0.336V	(1)
$Tl^{+} \longrightarrow Tl^{3+} + 2e^{-}$	1.25V	(2)

在(1)式中，Tl^{+}/Tl 电对的 Tl^{+} 作为氧化剂；在(2)式中，Tl^{3+}/Tl^{+} 电对的 Tl^{+} 作为还原剂。若在单位相对浓度时，还原电对的 $E^{\ominus}$ 比氧化电对的 $E^{\ominus}$ 代数值小，那么反应可以发生。因为 1.25V 比 −0.336V大，所以所写的反应不能发生。由此可以得出结论：Tl^{+} 不能自发分解为 Tl^{+} 和 Tl^{3+}。相反，反方向的反应是自发的



$$2Tl + Tl^{3+} \longrightarrow 3Tl^{+}$$

这就意味当有 Tl 存在时，Tl^{3+} 溶液是不稳定的。

(b) 假设 Cu^{+} 能发生如下歧化反应：



$$2Cu^{+} \longrightarrow Cu + Cu^{2+}$$



	从表 19-1 中读出电对的 $E^{\ominus}$
$Cu^{+} + e^{-} \longrightarrow Cu$	0.520V
$Cu^{+} \longrightarrow Cu^{2+} + e$	0.160V(计算得到)

若假设的还原电对 Cu^{2+}/Cu^{+} 的 $E^{\ominus}$ 比氧化电对 Cu^{+}/Cu 的 $E^{\ominus}$ 小，则这个过程可以进行。事实上，+0.16V(由题 19.15 的方法计算得到)比 0.52V 小，因此 Cu^{+} 在溶液中是不稳定的。Cu^{+} 化合物只能以难溶物或配离子形式存在于溶液中。

19.17 (a) 若 Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 的浓度分别为 0.1M 和 10^{-9}M，计算 25℃时电对 Zn^{2+}/Zn 和 Cu^{2+}/Cu 组成的电池的电动势？(b) 25℃时 1mol Cu^{2+} 将 Zn 氧化为上述浓度的

Zn^{2+}，计算此反应的 ΔG 和 $\Delta G^{\ominus}$。

解☞ (a) 电池反应 $Zn+Cu^{2+}\longrightarrow Zn^{2+}+Cu$，其中 $n=2$

$$E=E^{\ominus}-0.0592\frac{\lg Q}{n}$$

标准电池电动势 $E^{\ominus}$ 等于两个标准电极电势的差。

$$0.34-(-0.76)=1.10\text{V}$$

浓度函数 Q 不包括固体金属项，因为金属处于它们的标准态。

$$E=1.10-\frac{0.0592}{2}\lg\frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}=1.10-0.0296\lg\frac{10^{-1}}{10^{-9}}$$

$$=1.10-(0.0296)(8)=0.86\text{V}$$

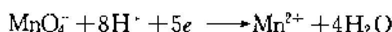
由式(19-3)

$$\Delta G=-n\mathscr{F}E=-(2\text{mol }e^-)(9.65\times10^4\text{C/mol}e^-)(0.86\text{V})=-166\times10^3\text{C}\cdot\text{V}=-166\text{kJ}$$

$$\Delta G^{\ominus}=-n\mathscr{F}E^{\ominus}=-(2\times9.65\times10^4\times1.10)\text{J}=-212\text{kJ}$$

19.18 25℃时，若 H^+ 的浓度从1M降到 10^{-4}M，问电对(MnO_4^-/Mn^{2+})的氧化能力降低多少？

解☞ 半电池的还原反应为



$$MnO_4^-+8H^++5e^-\longrightarrow Mn^{2+}+4H_2O$$

其中 $n=5$，假设只有 H^+ 的浓度改变，其他反应物、产物的浓度仍为1mol/L。

$$E-E^{\ominus}=-\frac{0.0592}{5}\lg\frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-][H^+]^8}=-0.0118\lg\frac{1}{(1)(10^{-4})^8}$$

$$=-(0.0118)(32)=-0.38\text{V}$$

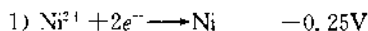
在此条件下，电对的电势比表中列出的标准电极电势低0.38V，它的氧化能力降低了。

19.19 在pH=7.0、25℃时，下述各种溶液都进行连续电解，假设没有(不可逆)电极极化作用，预测每个电极的主要产物：(a) 1M $NiSO_4$ 溶液，以钯为电极；(b) 1M $NiBr_2$ 溶液，惰性电极；(c) 1M Na_2SO_4 溶液，以铜为电极。

解☞ (a) 阴极反应

可以考虑下面两个可能进行的还原过程：

$E^{\ominus}$



1) $Ni^{2+}+2e^-\longrightarrow Ni$ -0.25V



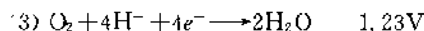
2) $2H^++2e^-\longrightarrow H_2$ 0.00V

根据规律：电极电势代数值最大的电对的氧化型物种在阴极优先放电，所以在单位浓度时氢电极最容易反应。但是考虑到pH=7.0时的缓冲作用，(2)式中的 E 低于 -0.41V(由例2可知)，故镍的还原反应占优势。

阳极反应

可以考虑三个可能进行的氧化过程，如下是还原半反应的逆过程：

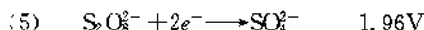
$E^{\ominus}$



(3) $O_2+4H^++4e^-\longrightarrow 2H_2O$ 1.23V



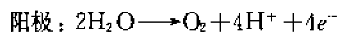
(4) $Pd^{2+}+2e^-\longrightarrow Pd$ 0.915V



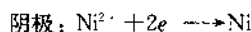
(5) $S_2O_8^{2-}+2e^-\longrightarrow SO_4^{2-}$ 1.96V

将(4)和(5)两半电池的电极电势取标准电极电势值是合理的。虽然 Pd^{2+} 和 $S_2O_8^{2-}$ 的初始浓度为零，但是如果它们是主产物，那么随着电解的进行它们的浓度会增大。而在(3)中溶液的缓冲作用会阻碍 $[H^+]$ 的增大，并使 E 值越来越接近于例2中计算出的0.82V。在三个反应中，很明显 的 E 值最小，它的逆反应在阳极最容易发生。

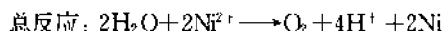
总之，所期望的电极过程是



阳极：$2H_2O\longrightarrow O_2+4H^++4e^-$



阴极：$Ni^{2+}+2e^-\longrightarrow Ni$



总反应：$2H_2O+2Ni^{2+}\longrightarrow O_2+4H^++2Ni$

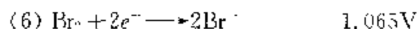
(b) 阴极反应

Ni 发生还原反应，和(a)中一样。

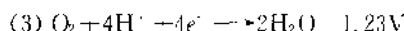
<u>阳极反应</u>

“惰性电极”通常可以忽略电极本身的反应，或者是因为它本身的电极电势很高，或者是因为电极表面的极化作用。这样阳极可能发生的反应是如下反应的逆反应：

$E^{\ominus}$



(6) $Br_2 + 2e^- \longrightarrow 2Br^-$　　1.065V



(3) $O_2 + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow 2H_2O$　　1.23V

当(3)的 E 值取(a)中 pH=7 时的计算值 0.82V 时，生成氧气的反应占优[实际上，与液体以及溶解的溶质发生的反应相比，涉及气体(O_2)的反应更难于避免“过电压”或极化，因此在大多数电极上电解 $NiBr_2$ 将生成 Br_2。]。

(c) <u>阴极反应</u>

需要考虑的新的电对是钠电对，其还原反应为

$E^{\ominus}$



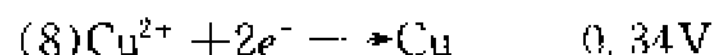
(7) $Na^+ + e^- \longrightarrow Na$　　-2.71V

它的 E 值比(2)的 E 值低得多，而 pH=7.0 时 H_2 的生成反应的 E 值为－　1V，因此在阴极将发生 H_2 的生成反应。

<u>阳极反应</u>

(3)和(5)中必须考虑铜电极的反应，其逆反应是

$E^{\ominus}$



(8) $Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu$　　0.34V

反应(8)有最低的 E 值，其逆反应铜的溶解要优先于氧气的生成。

在此例中，溶质 Na_2SO_4 并不参与反应，但充当导电体。最终随着 Cu^{2+} 增多和铜迁移到阴极区，反应(8)将代替反应(2)成为阴极反应。

19.20　已知 25℃时，AgCl 的 $K_{sp} = 1.8\times10^{-10}$，计算 Ag-AgCl 电极浸在　M KCl 中的 E?

解　此电极反应是(Ag^+/Ag)电对的一个特殊例子。这种电极是在金属 Ag 上覆盖一层 AgCl，然后将它浸入含有该难溶盐的负离子(Cl^-)的溶液中而构成。此外，溶液中还有少量 Ag^+ 与 AgCl 平衡。$[Ag^+]$可通过 K_{sp} 方程计算出来：

$$[Ag^+]=\frac{K_{sp}}{[Cl^-]}=\frac{1.8\times10^{-10}}{1}=1.8\times10^{-10}$$

将求算出的$[Ag^+]$值代入(Ag^+/Ag)半反应的能斯特方程中：

$$Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag \quad E^{\ominus}=0.799V$$

$$E=E^{\ominus}-\frac{0.0592}{1}\lg\frac{1}{[Ag^+]}=0.799-0.0592\lg\frac{1}{1.8\times10^{-10}}$$

$$=0.799-0.577=0.222V$$

19.21　参考表 19-1 的数据，计算 25℃ $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$ 的稳定常数?

解　表中有两个半反应对应着银的氧化态从+1 到 0 的电对：

$E^{\ominus}$

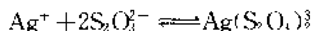


(1) $Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag$　　0.799



(2) $Ag(S_2O_3)_2^{3-} + e^- \longrightarrow Ag + 2S_2O_3^{2-}$　　0.017

由反应(1)表示的电对中，Ag^+ 的浓度为单位浓度；而反应(2) 表示的电对中，Ag^+ 的浓度是指其他离子浓度均为 1mol/L 时所达成的配合离子平衡中 Ag^+ 的浓度。该配合离子的生成反应为



$$Ag^+ + 2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons Ag(S_2O_3)_2^{3-}$$

$$K_s=\frac{[Ag(S_2O_3)_2^{3-}]}{[Ag^+][S_2O_3^{2-}]^2} \qquad [Ag^+]=\frac{[Ag(S_2O_3)_2^{3-}]}{K_s[S_2O_3^{2-}]^2}=\frac{1}{K_s}$$

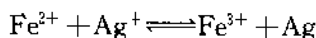
换句话说，电对(2)的标准条件$[Ag^+]=1/K_s$ 对于电对(1)是非标准条件。这样(1)的能斯特方程为

$$E=E^{\ominus}-0.0592\lg\frac{1}{[Ag^+]} \quad 或 \quad 0.017=0.799-0.0592\lg K_s$$

由此

$$\lg K_s=\frac{0.799-0.017}{0.0592}=13.21 \quad 及 \quad K_s=1.6\times10^{13}$$

19.22 (a) 已知 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的浓度相等，问 $[Ag^+]$ 为多少时，才能使由 (Ag^+/Ag) 和 (Fe^{3+}/Fe^{2+}) 组成的原电池的电压为零？



$$Fe^{2+}+Ag^+ \rightleftharpoons Fe^{3+}+Ag$$

(b) 确定 25℃时，此反应的平衡常数？

解答　(a) 对于所给的反应：

$$E^\ominus = E^\ominus(Ag^+/Ag)-E^\ominus(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0.799-0.771=0.028V$$

由能斯特方程可知：

$$E=E^\ominus-0.0592\lg\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}][Ag^+]}$$

$$0=0.028-0.0592\lg\frac{1}{[Ag^+]}=0.028+0.0592\lg[Ag^+]$$

$$\lg[Ag^+]=-\frac{0.028}{0.0592}=-0.47$$

$$[Ag^+]=0.34$$

(b) 为了求平衡常数，必须根据由式(19-3)得到的 $\Delta G^\ominus$ 和 $E^\ominus$ 的关系($\Delta G=-n\mathscr{F}E^\ominus$)，推导出 $E^\ominus$ 和 $\Delta G^\ominus$ 的关系(16-8)。

$$\lg K=-\frac{\Delta G^\ominus}{2.303RT}=\frac{n\mathscr{F}E^\ominus}{2.303RT}=\frac{nE^\ominus}{0.0592}$$

与处理能斯特方程的方法相同，这里也是将 25℃时的常数值合并在 0.0592 中：

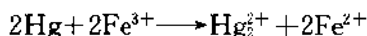
$$\lg K=\frac{0.028}{0.0592}=0.47 \quad 从而 \quad K=\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}][Ag^+]}=3.0$$

显然，上面的题(a)也可以用平衡常数解答，$[Fe^{2+}]=[Fe^{3+}]$，解出 $[Ag^+]$：

$$[Ag^+]=\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]\times 3.0}=\frac{1}{3.0}=0.33$$

这两个方法所得的答案一定是相等的，因为当两个电对相互平衡时原电池的电压为零。

19.23 过量的液态汞加到浓度为 1.00×10^{-3}M 的 Fe^{3+} 酸性溶液中，结果发现 25℃平衡时只有 5.4%的铁以 Fe^{3+} 的形式存在。计算 $E^\ominus(Hg_2^{2+}/Hg)$？假设只发生如下反应：



$$2Hg+2Fe^{3+}\longrightarrow Hg_2^{2+}+2Fe^{2+}$$

解答　首先计算反应的平衡常数，平衡时：

$$[Fe^{3+}]=0.054\times(1.00\times10^{-3})=5.4\times10^{-5}$$

$$[Fe^{2+}]=(1-0.054)\times(1.00\times10^{-3})=9.46\times10^{-4}$$

$$[Hg_2^{2+}]=\frac{1}{2}[Fe^{2+}]=4.73\times10^{-4}$$

液态汞是过量的且处于标准状态，

$$K=\frac{[Hg_2^{2+}][Fe^{2+}]^2}{[Fe^{3+}]^2}=\frac{(4.73\times10^{-4})(9.46\times10^{-4})^2}{(5.4\times10^{-5})^2}=0.145$$

该反应所对应原电池的标准电极电势可以从题 19.22(b)所建立的关系中计算出来，

$$E^\ominus=\frac{0.0592}{n}\lg K=\frac{(0.0592)(-0.839)}{2}=-0.025V$$

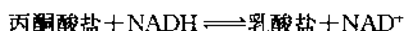
对于所写的反应：

$$E^\ominus=E^\ominus(Fe^{3+}/Fe^{2+})-E^\ominus(Hg_2^{2+}/Hg)$$

或　$$E^\ominus(Hg_2^{2+}/Hg)=E^\ominus(Fe^{3+}/Fe^{2+})-E^\ominus=0.771-(-0.025)=0.796V$$

19.24 已知 25℃、pH＝7 时，电对(丙酮酸盐/乳酸盐)和($NAD^+/NADH$)的 $E^{\ominus\prime}$ 分别为 -0.19V 和 -0.32V。通过 NADH(每分子带两个电子)将丙酮酸盐用酶催化还原为乳酸盐(每分子带两个电子)，问反应的 $E^{\ominus\prime}$ 及 pH 为 7 时每还原 1mol 丙酮酸盐的 $\Delta G^{\ominus\prime}$ 是多少？

解答　若无水也就没有水的电离，反应可写为



$$丙酮酸盐+NADH \rightleftharpoons 乳酸盐+NAD^+$$

$$E^{\ominus\prime}=E^{\ominus\prime}(丙酮酸盐/乳酸盐)-E^{\ominus\prime}(NAD^+/NADH)=-0.19-(-0.32)=0.13V$$

$$\Delta G^{\ominus\prime}=-n\mathscr{F}E^{\ominus\prime}=(-2mol\,e^-)(9.65\times10^4C/mol\,e^-)(0.13V)=-2.5\times10^4J=-25kJ$$

补充习题

电学单位

19.25 将5A的电流加在电解池上，计算每小时通过的电量?

解 $1.8\times10^4 C/h$

19.26 若电的价格为每千瓦小时5美分，计算电动摩托在15A、110V下操作8h的费用?

解 66美分

19.27 某恒温槽盛有$0.2m^3$水，通过一个250W的浸液加热器加热。计算该槽从20℃加热到25℃需要的时间? 忽略槽壁吸热及其他热量损失。

解 4.6h

19.28 将100g液体放入量热计中可以测出该液体的比热。液体由浸液电阻盘管加热，量热计与电阻盘管的热容总共为31.4J/K。在放有100g样品的量热计中通过0.500A的电流3min，电阻盘管两端的电压为1.50V。样品的温度升高了0.800℃。计算该液体的比热?

解 1.37 kJ/kg · K

19.29 要确定NH_4NO_3在水中的溶解热只需要测量为了弥补该盐溶解时吸热降温所需做的电功。将盐溶入水中后，用电阻盘管加热使溶液的温度达到加盐之前的温度。具体做法为：将4.4g NH_4NO_3加到200g水中。电阻盘管的电流为0.75A，两端的电压为6.0V，通电5.2min后溶液恢复到加盐前的温度。若将1mol NH_4NO_3加入到足够的水中得到与上述实验相同的浓度的溶液，计算该过程的ΔH?

解 25.5kJ

法拉第定律

在电解问题中，除非另有说明，一般都假设电极的主反应的电极效率为100%。

19.30 某电沉积池中每小时通过1mol电子，则电流强度应多大? 1mol电子能使多少克Al、Cd沉积?

解 26.8A，8.99g Al，56.2g Cd

19.31 以40A的电流电解30min，可以沉积多少克金?

解 6.7g

19.32 已知某种含有Au^{3+}的溶液，若要求每小时在阴极沉积出5.00g Au，计算电流强度?

解 2.04A

19.33 将1 000A的电流通入含有NaCl溶液的电池中，若要得到100lb的电解氯需要多少小时? 已知在阳极氯的放电反应的效率是85%。

解 40.4h

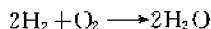
19.34 将一定的电量通过两个分别贮有$AgNO_3$溶液、$SnCl_2$溶液的电解池，若在一个电解池中沉积出2.00g Ag，那么另一个电解池中沉积出多少克Sn?

解 1.10g Sn

19.35 某电解池中含有$CuSO_4$溶液，电极为纯铜。若以150A电流电解12.0h，则可精炼出(沉积出)多少千克铜?

解 2.13kg Cu

19.36 宇宙飞船中燃料电池供电的总反应式为：

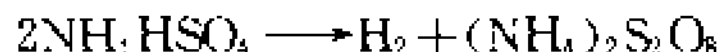


$$2H_2+O_2 \longrightarrow 2H_2O$$

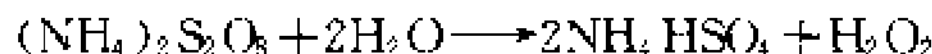
已知在$3.5ft^3$的储氢罐中H_2的压力和温度分别为2000psi和31℃，并要求燃料电池输送10.0A的稳定电流。试问宇宙飞船能飞多久($psi=1bf/cm^2$，见题1.9)?

解 1.04×10^7s，或121d

19.37 H_2O_2可以通过下述两步反应制得：



$$2NH_4HSO_4 \longrightarrow H_2+(NH_4)_2S_2O_8$$



$$(NH_4)_2S_2O_8+2H_2O \longrightarrow 2NH_4HSO_4+H_2O_2$$

第一个反应是一个电解反应，第二个反应是水蒸气蒸馏。问第一个反应需要多大的电流才能生成足够的中间体用来生产 100g/h 的 H_2O_2？假定阳极电流效率为 50% 。

解 315A

19.38 电池的一个重要的质量指标是能量密度，即输送的能量除以消耗掉的反应物的质量。试比较下列能量密度？(a) 2.00V(近似)铅蓄电池，其放电反应是



$$Pb+PbO_2+2H_2SO_4 \longrightarrow 2PbSO_4+2H_2O$$

(b) 1.30V(近似)镍电池，其放电反应是



$$Cd+2NiOOH+2H_2O \longrightarrow Cd(OH)_2+2Ni(OH)_2$$

提示：在计算时不考虑实际情况中未反应的那部分反应物和不参与反应的结构材料的重量。

解 (a) [illegible]1kJ/kg；(b) 756 kJ/kg

19.39 致力于研究轻型电池的设计师们已把注意力转向第Ⅰ族元素 Li 和 Na，这些元素不仅当量质量小，而且还原电势的代数值很低(由于这种电池反应是在非水介质中进行的，所以电池的电压不能用表 19-1的数据准确计算。以下给出的电压都是粗略的估计值)。试计算 (a)~3.00V 锂-钛(Ⅳ)硫化物电池和(b)~2.60V 钠-硫电池的能量密度？它们的放电反应如下：



$$(a)\ Li+TiS_2 \longrightarrow (Li^+)(TiS_2^-) \qquad (b)\ 2Na+S_2 \longrightarrow (Na^+)_2(S_2^{2-})$$

解 (a) 2.43×10³ kJ/kg；(b) 4.56×10³ kJ/kg

19.40 忽略电极的极化作用，预测下列溶液在 25℃连续电解时各电极的主要产物？(a) 1M $Fe_2(SO_4)_3$，惰性电极浸在 0.1M H_2SO_4 溶液中；(b) 1M LiCl，银电极；(c) 1M $FeSO_4$，惰性电极浸在 pH=[illegible]的溶液中；(d) 熔融 NaF，惰性电极。

解 (a) Fe^{2+} 和 O_2；(b) H_2 和 AgCl；(c) H_2 和 Fe^{3+}；(d) Na 和 F_2

19.41 原电池在 $10^{-[illegible]}$ A 的电流下操作可以近似认为是理想可逆的。(a) 该电流下传送 1mol 电子需要多长时间？(b) 该电池 10ms 内将输送多少电子到脉冲测量电路？

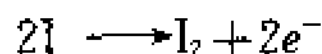
解 (a) [illegible]×10¹³；(b) 6

19.42 溶液中的锑含量可以通过将其转化为+3 价的氧化态，并用标准碳酸氢盐的碘溶液滴定测量：



$$H_2SbO_3^-+3HCO_3^-+I_2 \longrightarrow HSbO_4^{2-}+2I^-+3CO_2+2H_2O$$

另一种方法尤其适用于测定微量样品，过量的碘离子加到溶液中，通过电解产生上述反应所需要的碘：



$$2I^- \longrightarrow I_2+2e^-$$

已知上面的电量滴定要求有 23.2mA 电流持续 182s，试计算溶液中锑的质量？

解 2.66mg Sb

原电池和氧化-还原反应

以下所有问题都是在 25℃条件下

19.43 计算：(a) 由电对(Cd^{2+}/Cd)和(Cu^{2+}/Cu)组成的电池的标准电动势？(b) 哪个电对是正极？

解 (a) 0.74V；(b) (Cu^{2+}/Cu)

19.44 由电对(Sn^{2+}/Sn)和(Br_2/Br^-)组成电池，计算该电池的电动势？

解 1.20V

19.45 为什么 Co^{3+} 在水中是不稳定的？

解 Co^{3+} 可以氧化 H_2O，主要产物是 Co^{2+} 和 O_2。

19.46 将 H_2O_2 和 Fe^{2+} 混合，下述反应哪一个更可能进行：Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+}，还是 Fe^{2+} 还原成 Fe？写出每一个可能发生的反应方程式并计算出平衡电化学电池的标准电动势。

解 更易发生：$H_2O_2+2H^++2Fe^{2+} \longrightarrow 2H_2O+2Fe^{3+}$；$E^\ominus=0.99V$

不易发生：$H_2O_2+Fe^{2+} \longrightarrow Fe+O_2+2H^+$，该反应的逆反应的标准电动势为 1.14V。

19.47 用什么物质可以将氯化物氧化为氯？

解☞ 氟化物可以通过电解氧化，但不能用表 9-1 中的任何物质进行化学氧化。

19.48 Fe^{2+} 溶液在空气中是否稳定？为什么这类溶液可以用铁屑保存？

解☞ 它们不稳定，因为 O_2 将 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+}，但 Fe 可以将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+}。

19.49 (Tl^{3+}/Tl)电极的标准电极电势是多少？

解☞ 0.72V

19.50 对于无氧的非配合介质中的歧化反应，下述哪一个中间氧化态更稳定：锗(Ⅱ)还是锡(Ⅱ)？

解☞ 锡(Ⅱ)

19.51 下列各电对都处于标准浓度时，H_2O_2 是氧化剂还是还原剂？(a)(I_2/I^-)；(b)$(S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-})$；(c)(Fe^{3+}/Fe^{2+})。

解☞ (a) 氧化剂；(b) 还原剂；(c) 既是氧化剂又是还原剂；事实上只需很少量的+2 或+3 价铁离子就可以催化 H_2O_2 的自氧化-还原反应。

19.52 两个氢电极构成电池，已知阴极区 H^+ 的浓度为 10^{-8}mol/L，阳极区 H^+ 的浓度为 0.025mol/L，计算该电池的电势？

解☞ 0.379V

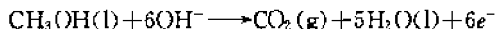
19.53 从某种意义上说，上题介绍的电池可以作为 pH 计。假设某半电池含有 1.00M H^+，处于标准态。推导 25℃时，另一个半电池的 pH 值和观测电压的关系(将测量计的正极端与标准半电池相连)。

解☞ V=0.0592 pH

19.54 把一个滴定分析的容器改装成一个半电池(需采用合适的电极)，这样就可以用伏特计代替传统的滴定指示剂。按照题 18.56 中的滴定，Ag-AgCl 电极插入溶液中，参比半电池是将 Ag-AgCl 电极插入 1.0M KCl 中，参比电极接伏特计的正端。计算题 18.56 滴定时 5 个点所对应的电压，温度为 25℃。

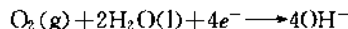
解☞ (a) 0.179V；(b) −0.101V；(c) −0.195V；(d) −0.288V；(e) −0.[illegible]9V

19.55 普通的燃料电池通常是基于甲醇的燃烧反应。首先找到一种适于下列阳极反应的好的催化表面：



$$CH_3OH(l)+6OH^- \longrightarrow CO_2(g)+5H_2O(l)+6e^-$$

阴极反应与已研究成功的氢-氧燃料电池的阴极反应相同：



$$O_2(g)+2H_2O(l)+4e^- \longrightarrow 4OH^-$$

计算该燃烧电池的电动势(标准态下)。提示：使用表 16-1 中的数据。

解☞ $E^\ominus=1.213V$

19.56 计算当 Ag^+ 和 Cu^{2+} 浓度分别为 4.2×10^{-6}M 和 1.3×10^{-3}M 时，电对(Ag^+/Ag)和(Cu^{2+}/Cu)组成的电池的电动势。计算在指定浓度下 Ag 还原 1mol Cu^{2+} 的 ΔG。

解☞ 0.23V，−44kJ

19.57 若产物铜离子能通过形成不溶性盐而保持极低的浓度，铜就能还原锌离子。若该反应可以发生，Zn^{2+} 为 1M，计算溶液中 Cu^{2+} 的最大浓度？

解☞ 7×10^{-38}M

19.58 估计如下反应的平衡常数：

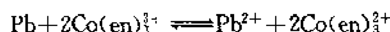


$$Fe(CN)_6^{4-}+Co(dip)_3^{3+} \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{3-}+Co(dip)_3^{2+}$$

其中 dip 是联吡啶的缩写。

解☞ 0.5

19.59 当将一铅金属棒加入 0.0100M $Co(en)_3^{3+}$ 的溶液中，发现有 68%的钴配合物被还原为 $Co(en)_3^{2+}$ (a) 试求下述反应的 K 值？



$$Pb+2Co(en)_3^{3+} \rightleftharpoons Pb^{2+}+2Co(en)_3^{2+}$$

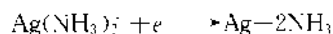
(b) 计算 $E^\ominus(Co(en)_3^{3+}/Co(en)_3^{2+})$？其中 en 是 1,2-乙二胺的缩写。

解☞ (a) 0.0154；(b) −0.180V

19.60 电对(Tl^+/Tl)是通过将 TlBr 溶到饱和的 0.1M KBr 溶液而制得，这样 Tl^+ 与难溶的溴化物达到平衡。此电对与含有 0.1M Pb^{2+} 的电对(Pb^{2+}/Pb)构成的电池的电动势为−0.443V。计算 TlBr 的溶解度。

解☞　3.7×10^{-6}M

19.61　将 $Ag(NH_3)_2^+$ 完全离解为 Ag^+ 和 NH_3 的 $K_d=6.0\times10^{-8}$、参照表19-1计算如下反应的 E°



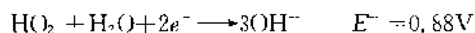
$$Ag(NH_3)_2^+ + e^- \longrightarrow Ag + 2NH_3$$

解☞　0.372V

19.62　计算由 Pd^{2+} 和 I^- 生成 PdI_4^{2-} 的 K_f?

解☞　10^{27}

19.63　参考表19-1给出的如下半反应的标准电极电势：



$$HO_2^- + H_2O + 2e^- \longrightarrow 3OH^- \qquad E^\circ = 0.88V$$

计算 H_2O_2 酸式电离的 K_1?

解☞　10^{-1}

19.64　已知黄素电对的 $E^{\circ\prime}$ 值为 -0.22V，计算 pH 为7时，用1mol O_2(1atm)氧化1mol 黄素(每分子转移两个电子)的 $\Delta G^{\circ\prime}$(提示：O_2 还原为 H_2O 时使用 $E^{\circ\prime}$ 而不用 E°)。

答：-201kJ

第 20 章 反应速率

对于任何化学反应总是包含两个最基本的问题。第一是反应的可能性、方向和限度问题，即此反应在给定条件下能否发生？如果能发生，反应过程能量变化如何？反应程度（平衡时各物质的相对数量）如何？第二是反应速率问题，即此反应欲达到平衡需要多长时间？前者属于化学热力学的范畴，后者属于反应动力学的范畴。本章仅对反应动力学中某些简单的内容作初步的介绍，主要包括速率常数、反应级数和反应分子数等概念，以及反应速率随浓度变化的动力学方程和温度对反应速率的关系式。

速率常数和反应级数

完全在单一相中发生的反应，称为均相反应。最常见的是在液相和气相中发生的反应。至少部分在两相界面上发生的反应，例如在固气或液气界面上，称为非均相反应。在本章所讨论的内容中，除有特殊注明外，均以均相反应系统作为研究对象。

由反应物分子直接碰撞发生相互作用而生成产物的过程称为基元反应。一个复杂反应总是经历若干步基元反应才得以完成，这些基元反应代表了复杂反应所经过的历程。

根据质量作用定律，一定温度下的化学反应速率可由单位体积、单位时间内的反应量表示，它只取决于影响反应速率各物质的浓度（如与反应容器的体积大小无关）。影响反应速率的这些物质通常是一种或多种反应物，偶尔也可能是反应物之一，有时是一些并不出现在配平的化学方程式中的催化剂。在多数情况下，反应速率和浓度成正比，这时浓度的幂可以是零次、一次或二次。某物质的浓度在速率方程式中表现出的次数称为该物质的反应级数。以下是一些实例：

(1)速率 $=k_1[A]$　　　　A 为一级

(2)速率 $=k_2[A][B]$　　　A 为一级，B 为一级

(3)速率 $=k_3[A]^2$　　　　A 为二级

(4)速率 $=k_4[A]^2[B]$　　A 为二级，B 为一级

(5)速率 $=k_5$　　　　　　零级

注：在所有反应速率的表达式中，[X]表示 X 的浓度（并非相对浓度）并具有浓度单位（例如 mol/L）。

如果所研究的系统是基元反应，那么它的速率与反应物的浓度（以方程式中该物质的计量系数为指数）的乘积成正比。即可直接根据反应方程式写出速率方程，并判断反应级数。

对于复杂反应或不清楚历程的反应，不能由反应方程式推断速率方程或反应级数，因为复杂反应的计量系数与其级数没有必然联系。必须通过实验来确定反应速率方程和反应级数。反应的总级数是所有不同物质的级数之和。在上面的例子中，总级数分别为 1、2、2、3 和 0。

速率方程中的比例系数 k 称为反应速率常数，它的大小只取决于温度，当温度恒定时，k 为常数。k 是有量纲的，列出 k 值时必须写出单位。

通常用单位时间内任何一种反应物或产物浓度的变化来表示化学反应速率。若 A 为反应物，C 为产物，反应速率可表示为

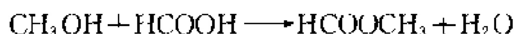
$$速率=-\frac{\Delta[A]}{\Delta t}\quad 或\quad 速率=\frac{\Delta[C]}{\Delta t}$$

此处 $\Delta[X]$为 X 的浓度变化，Δt 为此变化经历的时间。若变化很快，Δt 应很小。质量作用定律只适用于 Δt 很小的时候，此时用微商计算，

$$-\frac{d[A]}{dt} \quad 或 \quad \frac{d[C]}{dt}$$

反应物不断消耗，$\Delta[A]/\Delta t$ 或 $d[A]/dt$ 为负值，为了保持速率为正值故前面加一负号。显然对于同一个化学反应的反应速率，若采用不同物质的浓度变化来表示速率，则其数值可能不同。因此，用具体数值表示某一反应速率时，必须注明是以何种物质的浓度变化来表示的。

例 1　对于某些反应，不指明是用何种物质浓度变化定义反应速率，也不会造成误解。例如反应：

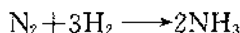


$$CH_3OH + HCOOH \longrightarrow HCOOCH_3 + H_2O$$

当该反应方程式中各物质的量以摩尔浓度计，而且无竞争反应或副反应，则各物质表示的速率是相等的，故反应速率可表示为

$$-\frac{\Delta[CH_3OH]}{\Delta t} \quad 或 \quad -\frac{\Delta[HCOOH]}{\Delta t} \quad 或 \quad \frac{\Delta[HCOOCH_3]}{\Delta t}$$

然而在如下反应中



$$N_2 + 3H_2 \longrightarrow 2NH_3$$

不同物质的系数不相同。如果各物质的量均以摩尔浓度计，则 H_2 的浓度消耗速率是 N_2 的三倍，NH_3 的生成速率是 N_2 的消耗速率的两倍，可以用以下三个比值中的任意一个表示反应速率，

$$-\frac{\Delta[N_2]}{\Delta t} \quad 或 \quad -\frac{\Delta[H_2]}{\Delta t} \quad 或 \quad \frac{\Delta[NH_3]}{\Delta t}$$

因为 k 值大小取决于速率方程式的具体形式，所以必须指明是采用哪种物质的浓度变化来表示反应速率的。

一级反应

反应速率与反应物浓度的一次方成正比的反应成为一级反应，其速率方程的微分形式为

$$-\frac{dc}{dt}=k_1[A]$$

式中[A]为 t 时刻反应物 A 的浓度。对上式积分，并设 $t=0$ 时 A 的浓度为 $[A]_0$，可以得到速率方程的积分式，

$$[A]=[A]_0 e^{-kt} \qquad (20-1)$$

（见附录 C 中 e 的定义，为自然对数的底数）。由上式可推得对数形式，

$$2.303\lg\frac{[A]}{[A]_0}=-kt \qquad (20-2)$$

反应物浓度由 $[A]_0$ 消耗到 $[A]=\frac{1}{2}[A]_0$ 所需的时间，称为反应的半衰期，以 $t_{1/2}$ 表示。由(20－2)可知，一级反应的 $t_{1/2}$ 表达式为

$$t_{1/2}=-\frac{2.303\lg\frac{1}{2}}{k}=\frac{0.693}{k} \qquad (20-3)$$

可以看出，一级反应的半衰期与反应物的初始浓度无关，这是一级反应的特征。而且 $t_{1/2}$ 和 k 表达式中均不含有浓度项。

其他速率方程

有时反应级数还可以是分数（例如$\frac{1}{2}$或$\frac{3}{2}$级，即速率分别与$[A]^{1/2}$或$[A]^{3/2}$成正比）。有些反应速率方程较为复杂，无法用(1)～(5)方程形式来表达。例如：

(6)速率$=\dfrac{k_1[A]^2}{1+k_2[A]}$

显然此时已经无法定义它是几级反应了。正如前面所述，有时反应的产物也可能影响反应速率。

就许多在界面上发生的多相催化反应而言，非均相反应的速率与两相的接触面积成正比，也与某一相中反应物的浓度成正比。

活化能

在讨论浓度对反应速率的影响时都是以温度一定为前提，现在讨论温度对反应速率的影响，也需要把浓度影响消掉，即讨论反应速率常数随温度的变化。温度对反应速率的影响比浓度的影响更为显著，一般来说随温度升高反应速率加快。速率常数与温度之间定量关系服从 *Arrhenius* 方程：

$$k=Ae^{-E_a/RT} \tag{20-4}$$

式中 A 为指前因子也称频率因子，E_a 称为活化能；E_a 和 RT 的单位均为 J/mol 或 cal/mol。A 和 E_a 可以视为常数，至少在很小的温度变化范围内是这样的。由式(20-4)可知在两个不同温度下的速率常数有如下关系，

$$\lg\frac{k_2}{k_1}=\frac{E_a}{2.303R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right) \tag{20-5}$$

反应机理

我们知道化学方程式准确地描述了化学反应开始和终止时各物质的行为和本质，并用一个箭头可方便地概括了从反应物到生成物的整个过程。然而正是这个箭头掩盖了描述反应具体历程的细节。在整个反应过程中包含有多少个连续的基元步骤？在每个基元步骤中对空间和能量又有何种要求？每个基元步骤的速率为多大？虽然速率的大小通常描述的只是整个反应的表现行为，但是测量不同条件下的速率有助于理解反应的机理。

反应分子数

对于基元反应，直接作用所必需的反应物分子数，称为反应分子数。依据反应分子数不同，基元反应可分为单分子反应、双分子反应和三分子反应。顾名思义，单分子反应是指单独一个分子自发经历一个反应的步骤；双分子反应是指两个分子共同进行的基元步骤；三分子反应是指三个分子在一个独立的基元步骤中的相互作用。至今尚未发现超过三个分子反应的基元步骤。

单分子反应在种类上应属于一级反应，它经历了分子的自发重排或分解。大量的实验数据证实的确如此，因为有其内在的可能性，即单个分子在单位时间间隔内经历一个反应，其单位体积的总速率等于单位时间反应的概率和单位体积分子总数的乘积（也就是说与浓度成正比）。

双分子反应的速率与相互反应的两个分子的碰撞频率成正比。从动力学原理可知，两个 A 分子的碰撞频率和$[A]^2$ 成正比。而 A 和 B 间的碰撞频率和$[A][B]$成正比。若相互碰撞的那种分子是有限浓度的起始物质，则反应为二级反应，速率方程如(3)或( )形式。

三分子反应的速率与三个分子间的碰撞频率成正比，也就是说与$[A]^3$、$[A]^2[B]$或$[A][B][C]$成正比，相互碰撞的三个分子可能是一种物质、二种物质或三种物质。若它们是起始物质，反应即为三级反应。

虽然从反应分子数可以预测一个基元反应的级数，但不能从整个反应的级数预测它的某个基元步骤或多个基元步骤的反应分子数。有许多复杂的因素使我们不可能依据反应方程式自然而然地推断一级反应是单分子反应、二级反应是双分子反应或三级反应是三分子反应。

在许多情况下，反应是分步进行的，总反应的速率由最慢的一步反应控制。实验条件也可能影响各步反应的相对速率，反应的级数会发生改变。因为最慢或限制速率的基元反应可能涉及不稳定中间化合物的反应，所以又出现了更复杂的因素，有必要在确认总反应级数之前以反应物的形式表示该物质的浓度。习题解答中将列举出一些这样的复杂情形。

Arrhenius 方程

Arrhenius 的活化分子和活化能的概念认为，并非反应物分子之间的任何一次碰撞作用都能发生反应，只有那些能量相当高(通常远超过平均能量)的分子之间碰撞时，才能克服电子云之间的相互排斥作用，使键长和键角发生强烈的扭曲变形，从而打破原有的化学键而形成新的分子，即发生化学反应。这些具有较高能量的分子叫作活化分子。活化能 E_a 被定义为：活化分子的平均能量比普通分子的平均能量的超出值。Arrhenius 方程(20-4)中的指数因子 $e^{-E_a/RT}$ 由 Boltzmann 分布定律可知是能量等于或超过 E_a 的分子在总分子数中所占的分数。

过渡状态理论认为，当两个具有足够能量的反应物分子相互接近时，分子所具有的动能转变为分子间的相互作用的势能，分子的价键要经过重排，能量要经过重新分配，方能变成产物分子。在此过程中要经历一过渡态，处于过渡态的反应系统称为活化配合物。活化配合物通常是一种短暂的高能态的中间过渡态物种，它既能与原来的反应物建立热力学平衡，也能进一步离解变为产物。活化配合物的能量就好比一个登山者为了从山的一边翻到另一边而必须克服那座山的势能，对于可逆反应，在两个方向上都必须通过同样的中间过渡态。这样对于恒压下进行的反应：

$$(1\ \text{mol})[E_a(\text{正})-E_a(\text{逆})]=\Delta H \qquad (20-6)$$

因子(1mol)已经插入到式(20-6)中，以便按惯例使反应的焓变具有能量单位。这种能量关系如图 20-1 所示。当两个具有足够大动能的反应分子快速相撞时，它们的动能立即转化为化学化合能，为形成活化配合物提供势能。当活化配合物发生离解时，碎片(生成物或反应物)飞离，其动能来自于贮存在活化配合物系统内部的能量。

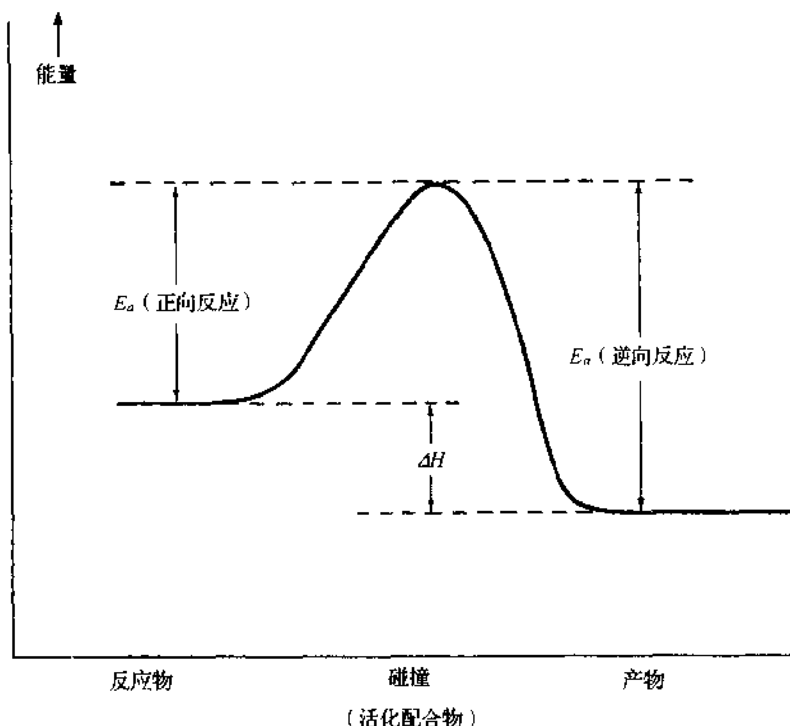


图 20-1　放热反应系统中能量变化关系

习 题 解 答

速率常数和反应级数

20.1 在 Haber 制氨工艺的催化实验中，$N_2+3H_2 \longrightarrow 2NH_3$，反应的速率如下式：

$$\frac{\Delta[NH_3]}{\Delta t}=2.0\times10^{-4}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

若无副反应，试以(a)N_2、(b)H_2 来表示反应速率？

解☞　(a) 由平衡方程中的系数可知，$\Delta n(N_2)=-\frac{1}{2}\Delta n(NH_3)$，则

$$-\frac{\Delta[N_2]}{\Delta t}=\frac{1}{2}\frac{\Delta[NH_3]}{\Delta t}=1.0\times10^{-4}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

(b) 同理可得

$$-\frac{\Delta[H_2]}{\Delta t}=\frac{3}{2}\frac{\Delta[NH_3]}{\Delta t}=3.0\times10^{-4}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

20.2 如果浓度单位为 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$，时间的单位为 s，试求下列各类反应的速率常数 k 的单位？(a) 零级反应，(b) 一级反应，(c) 二级反应，(d) 三级反应，(e) $\frac{1}{2}$级反应。

解☞　无论是何种反应，都可以根据其完整的速率方程来求出 k 的单位，

(a)
$$-\frac{\Delta[A]}{\Delta t}=k$$

$$k\text{ 的单位}=\frac{[A]}{t}\text{的单位}=\frac{\text{mol/L}}{\text{s}}=\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

注：浓度变化 $\Delta[A]$与$[A]$单位相同，Δt 也与 t 的单位相同。

(b) $-\frac{\Delta[A]}{\Delta t}=k[A]$　或　$k=-\frac{1}{[A]}\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$

$$k\text{ 的单位}=\frac{1}{\text{mol/L}}\times\frac{\text{mol/L}}{\text{s}}=\text{s}^{-1}$$

一级反应的速率常数 k 的数值与所有浓度的单位无关。

(c)
$$-\frac{\Delta[A]}{\Delta t}=k[A]^2 \quad\Big|\quad -\frac{\Delta[A]}{\Delta t}=k[A][B]$$

$$k=-\frac{1}{[A]^2}\frac{\Delta[A]}{\Delta t} \quad\Big|\quad k=-\frac{1}{[A][B]}\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

$$k\text{ 的单位}=\frac{1}{(\text{mol/L})^2}\times\frac{\text{mol/L}}{\text{s}}=\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

注：k 的单位取决于反应的总级数，无论这个总级数是如何由不同的反应物的级数的加和而得。

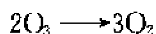
(d)
$$-\frac{\Delta[A]}{\Delta t}=k[A]^3 \quad\text{或}\quad k=-\frac{1}{[A]^3}\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

$$k\text{ 的单位}=\frac{1}{(\text{mol/L})^3}\times\frac{\text{mol/L}}{\text{s}}=\text{L}^2\cdot\text{mol}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$$

(e)
$$-\frac{\Delta[A]}{\Delta t}=k[A]^{1/2} \quad\text{或}\quad k=-\frac{1}{[A]^{1/2}}\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

$$k\text{ 的单位}=\frac{1}{(\text{mol/L})^{1/2}}\times\frac{\text{mol/L}}{\text{s}}=\text{mol}^{1/2}\cdot\text{L}^{-1/2}\cdot\text{s}^{-1}$$

20.3 在某地区污染大气中含有 O_3，稳态下$[O_3]$始终为 $2.0\times10^{-8}\text{mol/L}$；并且各污染源每小时所产生的 O_3 总浓度为 $7.2\times10^{-13}\text{mol/L}$。若 O_3 被消耗的途径是一个二级反应



$$2O_3 \longrightarrow 3O_2$$

并定义其速率为$-\Delta[O_3]/\Delta t$，试求消耗反应的速率常数？

解☞　在稳态下，O_3 的消耗速率必定与其生成速率 $7.2\times10^{-13}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$相等。由二级反应速率定律得：

$$-\frac{\Delta[O_3]}{\Delta t}=k[O_3]^2$$

$$k=-\frac{1}{[O_3]^2}\frac{\Delta[O_3]}{\Delta t}=\frac{1}{(2.0\times10^{-8}\text{mol/L})^2}\frac{7.2\times10^{-13}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}}{3.6\times10^3\text{s}\cdot\text{h}^{-1}}=0.5\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

20.4　在化学浴中病毒的制备过程失活，该失活过程是一级反应。在实验开始时病毒每分钟失活 2.0%，计算该过程的 k？

解　一级反应的速率方程为

$$-\frac{\Delta[A]}{\Delta t}=k[A]\quad 或\quad k=-\frac{\Delta[A]}{[A]}\frac{1}{\Delta t}$$

由上式可知，需要知道 Δt 时间反应掉的分数，即 $\Delta[A]/[A]$。在本题中 $\Delta t=1\text{min}=60\text{s}$ 时 $\Delta[A]/[A]$ 为 0.020。在反应初始时[A]值变化很小，可用该等式近似表示初始速率。显然在第一分钟内只有 2%失活，因此满足上述条件，

$$k=\frac{0.020}{60\text{s}}=3.3\times10^{-4}\text{s}^{-1}$$

20.5　仍然以 20.4 题为例，计算（a）50%病毒失活所需的时间？（b）75%病毒失活所需的时间？

解　由于此题中[A]值变化显著，所以不能使用 20.4 题的方法。方程(20-1)、(20-2)或(20-3)在此处适用，

(a) 失活 50%所需的时间即为半衰期，由方程(20-3)可知，

$$t_{1/2}=\frac{0.693}{k}=\frac{0.693}{3.3\times10^{-4}\text{s}^{-1}}=2.1\times10^3\text{s}=35\text{min}$$

(b) 若病毒失活 75%，则剩余分数 $[A]/[A]_0$ 为 0.25，由方程(20-2)可知

$$t=-\frac{2.303\lg\frac{[A]}{[A]_0}}{k}=-\frac{2.303\lg0.25}{3.3\times10^{-4}\text{s}^{-1}}=4.2\times10^3\text{s}=70\text{min}$$

另一种解法是将半衰期概念应用两次。因为不管初始浓度为多少，病毒失活一半的时间均为 35min，则病毒由 50%减少至 25%所需的时间为另一个半衰期。减少至$\frac{1}{4}$的时间为两个半衰期，即 70min。

20.6　用含酶的溶液来发酵糖，糖的起始浓度为 0.12M，10h 后减至 0.06M，20h 后减至 0.03M。试计算反应级数及常数？

解　与题 20.5 类似，反应时间翻倍而反应物减半，由此可知此过程为一级反应。同理，糖的浓度由 0.06M 减至 0.03M 可视为起始浓度为 0.06M 的一个新实验，因为只有一级反应的半衰期不受浓度多少的影响，而这两实验的半衰期均为 10h，由此也可推断此发酵反应必为一级反应，速率常数可由方程(20-3)求得

$$k=\frac{0.693}{t_{1/2}}=\frac{0.693}{10\text{h}}=6.9\times10^{-2}\text{h}^{-1}$$
$$=\frac{6.9\times10^{-2}\text{h}^{-1}}{3.6\times10^3\text{s}\cdot\text{h}^{-1}}=1.9\times10^{-5}\text{s}^{-1}$$

20.7　物质 A 和 B 之间的反应可以由 A+B ⟶ C 来表示。三个独立实验的反应速率观察值如下表所示，

初始浓度		实验时间	最终浓度
$[A]_0$/M	$[B]_0$/M	Δt/h	$[A]_f$/M
(1)　0.1000	1.0	0.50	0.0975
(2)　0.1000	2.0	0.50	0.0900
(3)　0.0500	1.0	2.00	0.0450

计算各反应物的级数及速率常数？

解　首先以表格的形式列出各实验的反应初始速率，注意由于各实验中 $\Delta[A]=[A]_f-[A]_0$ 的

值非常小，故反应的初始速率可以表示为所给定的反应时间内浓度的变化。

初始浓度		$\Delta[A]/M$	$\Delta t/h$	初始速率
$[A]_0/M$	$[B]_0/M$			$-\frac{\Delta[A]}{\Delta t}/M\cdot h^{-1}$
(1)　0.1000	1.0	−0.0025	0.50	0.0050
(2)　0.1000	2.0	−0.0100	0.50	0.0200
(3)　0.0500	1.0	−0.0050	2.00	0.0025

比较实验(1)和(2)，注意到其中[A]是相同的，(2)中[B]是(1)的 2 倍，而(2)的速率是(1)的 4 倍，则反应中 B 的级数为 2。

比较实验(1)和(3)，注意到其中[B]是相同的，(1)中[A]是(2)的 2 倍，而(1)的速率是(2)的 2 倍，则反应中 A 的级数为 1。

故速率方程可以写为

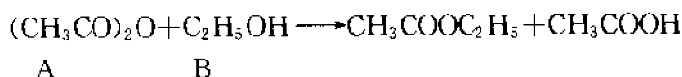
$$-\frac{\Delta[A]}{\Delta t}=k[A][B]^2$$

k 可以由任意一个实验求出；以(1)为例，采用[A]和[B]的平均值(因为[B]大大地过量，所以在反应中[B]变化不明显)。

$$k=\frac{-\frac{\Delta[A]}{\Delta t}}{[A][B]^2}=\frac{0.0050M\cdot h^{-1}}{(0.099M)(1.0M)^2}=0.051L^2\cdot mol^{-2}\cdot h$$

或 $1.4\times10^{-5}L^2\cdot mol^{-2}\cdot s^{-1}$。读者可以由其他两组实验数据计算出相同的结果。

20.8　乙酸酐与乙醇的酯化反应可以由如下方程式表示：



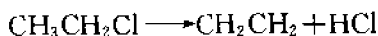
$$(CH_3CO)_2O+C_2H_5OH \longrightarrow CH_3COOC_2H_5+CH_3COOH$$

　A　　　　B

当反应在正己烷溶剂中进行时，速率可以用 $k[A][B]$ 表示。当用乙醇(B)作溶剂时，速率可以用 $k[A]$ 表示(两例中 k 的值是不同的)。试解释反应的表观级数的区别?

解 当溶剂也是反应物时，与其他反应物相比，它的浓度很大可以视为不变(例如在研究水溶液系统的热力学性质时，各稀释溶液中的水均视为标准态)。因此在乙醇作溶剂时，速率与乙醇的浓度关系无法确定。只有在其他的溶剂中，乙醇的浓度才可以改变，而影响着反应速率。

20.9　高温下氯乙烷气体分解成乙烯及 HCl，



$$CH_3CH_2Cl \longrightarrow CH_2CH_2+HCl$$

在恒温恒容条件下进行实验，并用光度分析监测乙烯浓度的变化，获得数据如下：

时间	0	1	3	5	10	20
[乙烯]/(mol/L)	0	8.3×10^{-4}	2.3×10^{-3}	3.6×10^{-3}	6.1×10^{-3}	9.0×10^{-3}
时间	30	50	>100			
[乙烯]/(mol/L)	1.05×10^{-2}	1.16×10^{-2}	1.19×10^{-2}			

试根据监测数据验证分解反应是否为一级反应？如果是一级反应，计算速率常数？

解 因为反应在 100h 后基本完成，由此推断氯乙烷的起始浓度$[A]_0$为 $1.19\times10^{-2}M$，从中减去乙烯的浓度可得到浓度[A]，然后可得比例式$[A]/[A]_0$，取对数。计算步骤列于下表(50h 对应的比值最不准确，故忽略。)

时间/t	0	1	3	5	10	20	30
$[A]\times10^2$	1.19	1.11	0.96	0.83	0.58	0.29	0.14
$[A]/[A]_0$	1.00	0.933	0.807	0.697	0.487	0.244	0.118
$\lg([A]/[A]_0)$	0	−0.030	−0.093	−0.156	−0.312	−0.613	−0.929

由图20-2可见，$\lg([A]/[A]_0)$对t作图，所有的点全落在一条直线上，因此为一级反应。由图计算出斜率为$-0.0312h^{-1}$，根据方程(20-2)斜率等于$-k/2.303$，故$k=7.2\times10^{-2}h^{-1}$或$2.0\times10^{-5}s^{-1}$。由$t_{1/2}=0.693/k=9.6h$可粗略地作以验算，与表中给出的监测数据相吻合，即在10h时反应恰好完成了一半。

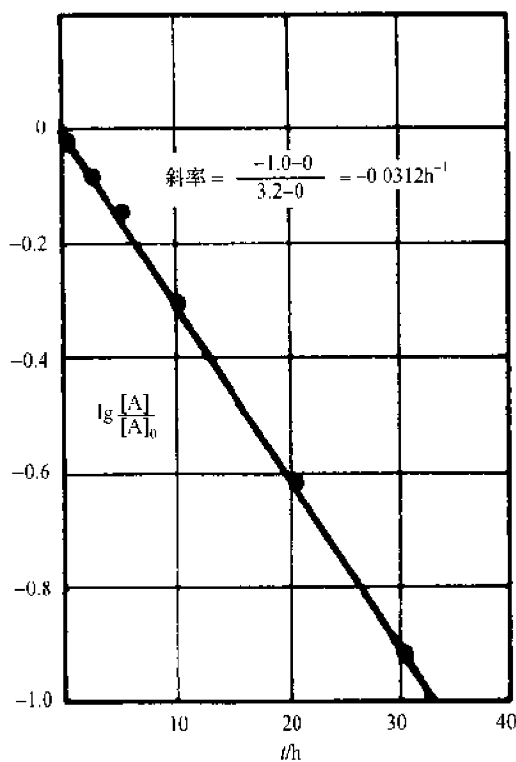
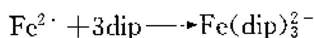


图20-2　20.9题中一级反应的$\lg([A]/[A]_0)$对t作图

20.10　以联吡啶为螯合剂与Fe^{2+}进行的配合反应，对其正向和逆向反应作了动力学研究。对于配合反应：



$$Fe^{2+}+3dip \longrightarrow Fe(dip)_3^{2+}$$

25℃时的配合速率为

$$速率=(1.45\times10^{13}L^3\cdot mol^{-3}\cdot s^{-1})[Fe^{2+}][dip]^3$$

对于上反应的逆反应，配合物的离解速率为

$$(1.22\times10^{-4}s^{-1})[Fe(dip)_3^{2+}]$$

计算该配合物的稳定常数K_s？

解　并不是所有的反应在正向和逆向两方面的研究都很方便。众所周知在平衡时，配合物的形成速率应等于它的离解速率，因为达到平衡时各物质的浓度均恒定。

$$(1.45\times10^{13}L^3\cdot mol^{-3}\cdot s^{-1})[Fe^{2+}][dip]^3=(1.22\times10^{-4}s^{-1})[Fe(dip)_3^{2+}]$$

解得

$$K_s=\frac{[Fe(dip)_3^{2+}]}{[Fe^{2+}][dip]^3}=\frac{1.45\times10^{13}}{1.22\times10^{-4}}=1.19\times10^{17}$$

(与速率方程不同，在平衡常数表达式中[X]是无量纲的，它是相对于标准态1mol/L的浓度

活化能及反应机理

20.11　在氩气氛下，N_2O分解为N_2和O_2为二级反应，其速率常数为

$$k=(5.0\times10^{11}L\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1})e^{-29000K/T}$$

试计算此反应的活化能？

解　将本题中k的方程和式(20-4)比较，得e的指数为$-E_a/RT$。

$$\frac{E_a}{RT}=\frac{29\ 000\text{K}}{T}$$

$$E_a=(29\ 000\text{K})R=(29\ 000\text{K})(8.3145\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})=241\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

20.12 CH_3Cl 在水中的水解反应是一级反应，其反应常数为 $3.32\times10^{-10}\ \text{s}^{-1}$(25℃)和 $3.13\times10^{-9}\ \text{s}^{-1}$(40℃)。试计算此反应的活化能？

解 由方程(20-5)，解 E_a。

$$E_a=2.303R\left(\frac{T_1T_2}{T_2-T_1}\right)\left(\lg\frac{k_2}{k_1}\right)$$

$$=(2.303)(8.314\ 5\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})\left(\frac{298\times313}{313-298}\text{K}\right)\left(\lg\frac{3.13\times10^{-9}}{3.32\times10^{-10}}\right)$$

$$=(119\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})(\lg9.4)=116\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

20.13 某二级反应在800℃下的速率常数为 $5.0\times10^{-3}\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$，活化能为 $45\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。试计算在875℃下的速率常数？

解 由方程(20-5)，可根据一个温度下的速率常数 k_1，求得另一温度下的速率常数 k_2。

$$\lg\frac{k_2}{k_1}=\frac{E_a(T_2-T_1)}{2.303RT_1T_2}$$

$$=\frac{(4.5\times10^4\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})[(875-800)\text{K}]}{(2.303)(8.314\ 5\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(1073\text{K})(1148\text{K})}=0.143$$

$$\frac{k_2}{k_1}=1.39$$

$$k_2=(1.39)(5.0\times10^{-3}\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})=7.0\times10^{-3}\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

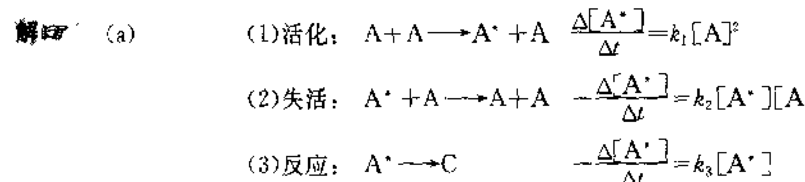
20.14 1,2-二氯乙烯由反式转变为顺式的异构化反应的活化能为 $55.3\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$，此反应的 ΔH 为1.0kcal。计算该异构化的逆过程顺式转变为反式的 E_a。

解 由式(20-6)

$$E_a(\text{逆})=(E_a)(\text{正})-\frac{\Delta H}{1\text{mol}}=55.3-1.0=54.3\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$$

20.15 某气体分子A经历单分子反应历程分解为C，此过程需要足够大的能量。首先需要经过由两个普通分子A的高能碰撞，足够的碰撞能量可转化为反应分子的内部能量，使它成为活化分子 A^*，在很短的时间内分子内部的活化能传递到需要断裂的键上，立即发生反应变成产物C；若在内部能量传递尚未完成时，A^* 又与另一个普通分子碰撞，则 A^* 也可能失去部分能量成为普通分子。(a) 试写出以上各反应的平衡方程及速率表达式？(b) 假设在各步反应中 A^* 的生成速率等于它的消耗速率，而且 $[A^*]$ 数值比[A]小得多，试求用[A]和各步反应的速率常数表示的C的生成速率表达式？(c)若A的压力很低，求C的生成速率表达式中A的极限级数？若A的压力很高，求C的生成速率表达式中A的极限级数？

解 (a)



(1)活化： $A+A\longrightarrow A^*+A\qquad \frac{\Delta[A^*]}{\Delta t}=k_1[A]^2$

(2)失活： $A^*+A\longrightarrow A+A\qquad -\frac{\Delta[A^*]}{\Delta t}=k_2[A^*][A]$

(3)反应： $A^*\longrightarrow C\qquad -\frac{\Delta[A^*]}{\Delta t}=k_3[A^*]$

(b) 在三个步骤中均出现了 A^*。$[A^*]$ 的净变化速率可以由以上三步反应加和求得，

$$\left(\frac{\Delta[A^*]}{\Delta t}\right)_{\text{净}}=k_1[A]^2-k_2[A^*][A]-k_3[A^*]$$

由假设知 $[A^*]$ 的净变化为零，即等式右边为零，

$$k_1[A]^2-k_2[A^*][A]-k_3[A^*]=0\quad\text{或}\quad[A^*]=\frac{k_1[A]^2}{k_3+k_2[A]}$$

将其代入第(3)步反应的速率表达式，且知 $-\Delta[A^*]=\Delta[C]$，则

$$(4)\quad\frac{\Delta[C]}{\Delta t}=\frac{k_3k_1[A]^2}{k_3+k_2[A]}$$

由此可见，C 的形成是一个复杂的动力学过程，无法用一个简单级数表示。

(c)在极低的气压下(即[A]很小)，(4)式右边分母中的第二项和第一项相比可以忽略，

$$\text{低压极端条件：}\frac{\Delta[C]}{\Delta t}=\frac{k_3k_1[A]^2}{k_3}=k_1[A]^2$$

故级数为二级，k_1 为二级反应速率常数。

相反，在高压下分母上的第一项与第二项相比可以忽略，

$$\text{高压极端条件：}\frac{\Delta[C]}{\Delta t}=\frac{k_3k_1[A]^2}{k_2[A]}=\frac{k_3k_1}{k_2}[A]$$

此时则表现为一级反应，速率常数为 k_3k_1/k_2。

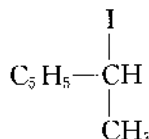
本题给出了复合反应中的控制步骤概念，传递水桶救火是一个相似的例子。水桶由一个人顺次地传给与他相邻的人直至水桶最终传到蓄水池，传递水桶的速率不可能高于其中最慢的那个人的速率。本题中当[A]很小时，活化步骤(1)是最慢的一步，即控制步骤；当[A]很大时，反应步骤(3)则成了最慢的一步。步骤(1)与$[A]^2$ 相关，与步骤(3)相比它对压力更敏感。

20.16 甲酸甲酯 $HCOOCH_3$ 在酸性溶液中水解，速率$=k[HCOOCH_3][H^+]$

平衡方程为 $HCOOCH_3+H_2O\longrightarrow HCOOH+CH_3OH$。试说明为什么$[H^+]$会出现在速率表达式中，而它却没有出现在平衡方程式中？

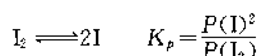
解 H^+ 是反应的催化剂，在反应初期阶段它实际上是反应物，在之后的阶段中它又被释放回溶液中。

20.17 在碘蒸气存在的情况下，气态的



由右旋异构体转化为左旋异构体，其速率表达式为速率$=kP(A)P(I_2)^{1/2}$，A 代表右旋化合物(在速率表达式中，可以用分压来表示气体浓度)。试推断一种反应机理，来解释分数级数？

解 I_2 可以少量分解为碘原子，此系统可以很容易达到平衡，



$$I_2\rightleftharpoons 2I\qquad K_p=\frac{P(I)^2}{P(I_2)}$$

由此平衡式可以推出 I 原子的分压：

$$P(I)=K_p^{1/2}P(I_2)^{1/2}$$

若反应的中间步骤反应涉及了将一个碘原子加成到 A 中，然后再将最初就属于 A 分子的那个碘原子脱去。若碘原子加成到 A 中的反应是二级反应(速率常数是 k_2)，且速率可以确定，那么

$$\text{表观速率}=\text{I 加人速率}$$

$$=k_2P(A)P(I)=k_2P(A)\times K_p^{1/2}\times P(I_2)^{1/2}=(k_2K_p^{1/2})P(A)P(I_2)^{1/2}$$

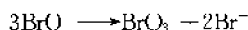
由括号内的式子($k_2K_p^{1/2}$)所表示的数值就是总级数为 3/2 反应的表观速率常数。

由上述机理推导出来的速率方程与题中所给出的速率方程相吻合，因此可以认为上述假定的机理可能是正确的。应当指出，在由假定的机理推导出的速率方程与实验结果一致时，只能说此机理有可能正确，而不能肯定此机理一定是正确的；但如果导出的速率方程与实验结果不一致时，则可以肯定该机理是不正确的。

补 充 习 题

速率常数和反应级数

20.18 已知反应

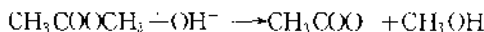


$$3BrO^-\longrightarrow BrO_3^-+2Br^-$$

在碱性溶液中，80℃时此二级反应的速率若用$-\Delta[BrO^-]/\Delta t$ 表示，它的速率常数为 0.056L · mol^{-1} · s^{-1}。计算若用(a) $\Delta[BrO_3^-]/\Delta t$ (b) $\Delta[Br^-]/\Delta t$ 表示速率时，反应的速率常数是多少？

解☞　(a) $0.0187L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$；(b) $0.037L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$

20.19　已知碱性溶液中乙酸甲酯的水解，



$$CH_3COOCH_3 + OH^- \longrightarrow CH_3COO^- + CH_3OH$$

此反应 25℃时的速率$=k[CH_3COOCH_3][OH^-]$，其中 $k=0.137L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$，反应开始时，乙酸甲酯和 OH^- 的浓度均为 0.050M。试计算 25℃下乙酸甲酯水解 5.0%的时间？

解☞　7.7s

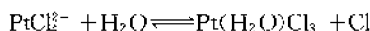
20.20　在水溶液中某一级反应的反应速率太快以至于无法准确地测定反应时间，仅测得它的半衰期至少为 2.0ns。计算此反应 k 的最小值？

解☞　$3.5\times10^8 s^{-1}$

20.21　环丁烯气体异构化为丁二烯为二级反应，153℃下，$k=3.3\times10^{-4}s^{-1}$。计算此温度下 40%异构化需要的时间？

解☞　26min

20.22　可以从正逆两个方向用动力学方法处理如下平衡，



$$PtCl_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons Pt(H_2O)Cl_3^- + Cl^-$$

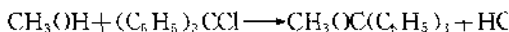
25℃离子强度为 0.3 时，

$$-\frac{\Delta[PtCl_4^{2-}]}{\Delta t}=(3.9\times10^{-5}s^{-1})[PtCl_4^{2-}]-(2.1\times10^{-3}L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1})[Pt(H_2O)Cl_3^-][Cl^-]$$

计算离子强度为 0.3 时，$PtCl_4^{2-}$ 的配合常数 K'_4？

解☞　54

20.23　25℃时在浓度为 0.1M 的吡啶的苯溶液中研究如下反应：



$$\underset{A}{CH_3OH} + \underset{B}{(C_6H_5)_3CCl} \longrightarrow \underset{C}{CH_3OC(C_6H_5)_3} + HCl$$

下列数据由三个独立实验获得，

初始浓度			实验时间	最终浓度
$[A]_0$/mol/L	$[B]_0$/mol/L	$[C]_0$/mol/L	Δt/min	$[C]_f$/mol/L
(1)　0.1000	0.0500	0.0000	2.5	0.0033
(2)　0.1000	0.1000	0.0000	15.0	0.0039
(3)　0.2000	0.1000	0.0000	7.5	0.0077

试根据以上数据求速率表达式以及最佳速率常数平均值？单位取秒和摩尔浓度

解☞　速率$=k[A]^2[B]$，$k=4.6\times10^{-3}L^2 \cdot mol^{-2} \cdot s^{-1}$

20.24　在某温度下物质 A 分解，测得的数据列于下表。试问对于 A 是一级反应还是二级反应？提示：以 $\lg([A]/[A]_0)$对 t 作图，然后求算$(\Delta[A]/\Delta t)/[A]^2$ 的比值，在很短的时间间隔上加以对比。

t/min	0	20	40	60	80		00	120
[A]/(mol/L)	0.462	0.449	0.437	0.426	0.416		406	0.396
t/min	140	160	180	200	220		40	
[A]/(mol/L)	0.387	0.378	0.370	0.362	0.354		347	

解☞　二级

活化能及反应历程

20.25　乙烯氧化物分解为 CH_4 和 CO 为一级反应，其速率常数满足如下方程：

$$\lg k(s^{-1})=14.34-\frac{1.25\times10^4 K}{T}$$

(a) 计算此反应的活化能；(b) 670K 时的 k 值。

解 (a) 239kJ · mol^{-1}；(b) 5×10^{-5}s^{-1}

20.26 N_2O_5 气体分解为 NO_2 为一级反应，1℃ 时该反应的 k 值为 4.5×10^{1} s^{-1}，活化能为 58 kJ · mol^{-1}。计算 k 值为 1.0×10^{1}s^{-1}时此反应的温度？

解 10℃

20.27 生物学家定义 Q_{10}为 37℃下的速率常数与 27℃下的速率常数的比值。计算 Q_{10}为 2.5 时反应的活化能？

解 71kJ · mol^{-1}

20.28 H_2O 与 O 经双分子反应得到两分子 OH，该气相反应对于了解高空大气层的某些行为非常重要。500K 时此反应的 ΔH 为 72kJ，E_a 为 77 kJ · mol^{-1}。计算由两分子 OH 重新形成 H_2O 和 O 的双分子化合反应的 E_a？

解 5 kJ · mol^{-1}

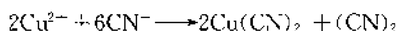
20.29 H_2 和 I_2 在气相中经双分子反应形成 HI。反过来，HI 经双分子反应分解为 H_2 和 I_2。两反应的活化能分别为 163 kJ · mol^{-1}和 184 kJ · mol^{-1}，温度均在 100℃左右。试从这些数据中预测 100℃下气体反应 $H_2+I_2 \rightleftharpoons 2HI$ 的 ΔH。

解 21 kJ

20.30 已知反应 2A + B ⟶ 产品，若反应的第一步为 A 的可逆的二聚反应，然后是 A_2 与 B 的双分子反应。推测此反应的速率方程，假设平衡时 A_2 的浓度远小于[A]。

解 速率 $=k[A]^2[B]$

20.31 已知在水溶液中有如下反应，



$$2Cu^{2+}+6CN^- \longrightarrow 2Cu(CN)_2^- +(CN)_2$$

速率公式为 $k[Cu^{2+}]^2[CN^-]^6$。若第一步很快地达到了配合平衡且形成相对不稳定(与可逆配合反应相比)的 $Cu(CN)_3^-$，试推导出满足观测到的动力学数据的控制步骤反应式。

解 双分子分解反应：$2Cu(CN)_3^- \longrightarrow 2Cu(CN)_2^- +(CN)_2$

20.32 研究$(i\text{-}C_3H_7O)_2POF$ 在不同酸度下的水解反应发现，在特定温度下为一级反应，速率常数 k 与 pH 值有关，而与调整 pH 值的缓冲溶液的性质及浓度无关。k 在 pH 值为 4～7 时相当稳定，但当 pH 值降至 4 以下或升至 7 以上时 k 会增大。试解释此现象？

解 H^+ 和 OH^- 都对反应有催化作用

20.33 已发现酮类化合物在适度碱性溶液条件下在下列反应中的反应速率是相等的。(a)与 Br_2 反应，酮类化合物上的一个 H 被取代；(b) 由右旋酮类化合物转化为左旋等摩尔酮类化合物的酮类混合物；(c) 与 C=O 基团相邻碳上的氢原子与溶剂中的氘原子交换。以上每个反应的速率均等于 k[酮][OH^-]且与[Br_2]无关。试由这些观测结果推断反应机理？

解 这三个反应中决定反应速率的控制步骤一定是酮类化合物与 OH^- 的反应，它可能产生酮类化合物的共轭碱，共轭碱随后很快地与下列物质反应：(a) Br_2；(b) 一些介质酸；(c) 氘代溶剂

20.34 许多自由基反应(如聚合反应)可由光敏化物质 P 来引发，它吸收光子后可分解为两个自由基，接着是链增长反应，即产生自由基 R ·；以及链终止反应即两个自由基结合为非自由基产物。主要的化学变化归结于链增长阶段，处于稳态的自由基的浓度很小。试推测一种合适的反应机理，并以此解释反应速率与光强度 I 的平方根成正比的关系？

解 因为链增长并不改变自由基的浓度，所以其引发速率等于终止速率。若引发阶段相对 P 为一级反应且其速率与光强度 $k_i[P]I$ 成正比，终止阶段为双分子反应，速率为 $k_t[R\cdot]^2$，那么在稳态下，

$$[R\cdot]=[(k_i/k_t)[P]I]^{1/2}$$

若引发阶段相对[R ·]为一级反应，且与[R ·]成正比，那么观察到的速率亦同上式，与 $I^{1/2}$ 成正比。

20.35 某反应加入催化剂时，其反应活化能比不加催化剂时的活化能小 14.7kJ/mol。计算 420K 时加入催化剂反应的速率常数增加了多少倍，以及此反应的逆反应加入催化剂后速率常数增加的倍数？

解 67；与它的逆反应方向相同

第21章 核化学

在一般的化学反应中，反应物分子中的原子本身重组以生成产物分子 在反应过程中原子的外层电子经历重排，将一个原子的全部或部分外层电子转移给另一个原子。原子核只改变其在化合物中的位置，而自身却不发生任何变化。

与普通的化学反应不同，在核反应中原子核自身被分裂，产物不再含有与反应物相同的元素。研究这种核反应的化学称为核化学。单个原子核的自发裂变通常伴随着发射高穿透性射线，此现象称为放射性。另一种核变化是由中子或高能光子与某个原子核的反应所引起的。用某些高速带电粒子轰击原子核靶也可引发核变化。这种轰击核的产物主要依赖于轰击能量。

基本粒子

本章讨论核反应所涉及的基本粒子的性质和反应行为。这些粒子包括核子（质子和中子）、电子（或称负电子）以及正电子。表21-1给出了这些粒子的质量，所用的是原子质量单位（见第2章），粒子所带的电荷以元电荷电量 $e=1.602\times10^{-19}$ C的倍数表示。

表21-1 基本粒子的质量和电荷

基本粒子类别	符号	质量/u	电荷/e
质子	p	1.0072765	+1
中子	n	1.0086649	0
电子	e^-, β^-	0.0005486	−1
正电子	e^+, β^+	0.0005486	+1

结合能

一般来说，某原子的质量并不等于它所含的所有质子、中子和电子的质量之和。例如由一个质子、一个中子和一个电子所形成的氘核，其质量并不等于上述三者的质量之和，而是略小一些 通常把这种丢失掉的质量称为静质量亏损。每种原子核形成时，有各不相同的静质量亏损。按照Einstein质能方程，静质量亏损恰好等于释放的能量，

$$E=mc^2$$

$$能量=(质量的变化值)\times(光速)^2$$

通常把质-能换算当量称为原子或核的结合能，m、c 和 E 的单位分别为千克、米/秒和焦尔。对于核反应，以百万电子伏特MeV作能量的单位更为方便（见第8章）。由Einstein质能方程得，

$$能量=\frac{(以\,u\,为单位的质量变化)(1.6605\times10^{-27}\,kg/u)(2.998\times10^{8}\,m/s)^2}{1.6022\times10^{-13}\,J/MeV}$$

$$=(931.5\,MeV)\times(以\,u\,为单位的质量变化)$$

核反应方程式

核反应方程式的配平原则与普通化学反应不同。

1. 规定每个粒子的质量数或核子数 A 标记在微粒符号的左上角，它的原子序数或核电荷数 Z 标记在左下角。

2. 自由质子就是氢原子核，被标记为 ^1_1H。

3. 由于中子不带电荷，因此定义它的原子序数为零。一个中子的质量数为 1，完整标记为  $^{1}_{0}n$。

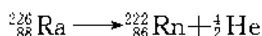
4. 电子(e^- 或 β^-)被定义为质量数为零，原子序数为－1，标记成 $^{0}_{-1}e$。

5. 正电子(e^+ 或 β^+)被定义为质量数为零，原子序数为＋1，因此标记成 $^{0}_{+1}e$。

6. α 粒子就是氦原子核，标记为 $^{4}_{2}He$ 或 $^{4}_{2}\alpha$。

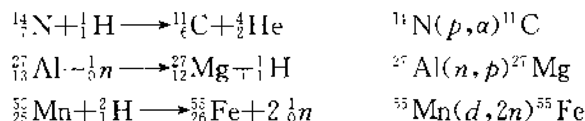
7. γ 射线就是光子，它的质量数和电荷数均为零，记作 $^{0}_{0}\gamma$。

8. 在一个已配平的核反应方程式中，两侧的下标数字(表示原子序数)的总和必须相等，两侧的上标数字(表示质量数)的总和也必须相等。例如 ^{226}Ra 放射性衰变的第一步反应方程式为



$$^{226}_{88}Ra \longrightarrow ^{222}_{86}Rn + ^{4}_{2}He$$

许多核反应过程可用缩写式表示，即用符号表示用于轰击重核的轻粒子和轻的产物粒子，并将它们填写在靶核和产物核符号之间的括号中。符号 n、p、d、α、β^-、β^+ 和 γ 分别表示中子、质子、氘核、α 粒子、电子、正电子和 γ 射线。通常把原子序数略去，因为任何元素的符号都暗示着它的原子序数。以下给出一些核反应过程的完整方程式和缩写方程式：



$$^{14}_{7}N + ^{1}_{1}H \longrightarrow ^{11}_{6}C + ^{4}_{2}He \qquad ^{14}N(p,\alpha)^{11}C$$

$$^{27}_{13}Al + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{27}_{12}Mg + ^{1}_{1}H \qquad ^{27}Al(n,p)^{27}Mg$$

$$^{55}_{25}Mn + ^{2}_{1}H \longrightarrow ^{55}_{26}Fe + 2\,^{1}_{0}n \qquad ^{55}Mn(d,2n)^{55}Fe$$

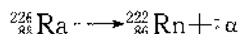
正像普通化学反应方程式一样，核反应方程式也是一个复杂的热化学反应方程式(同时表达能量和质量的平衡)的简化式，所以它应该有一个表达能量的参数。在所有的反应物和产物粒子均处于零速度时，核反应净释放的能量用 Q 表示。Q 是与静质量亏损等值的能量，通常以 MeV 为单位。

放射性化学

放射性核素的特殊性质使其作为示踪剂被用于下列复杂的过程。放射性化学是化学的一个分支，它包括放射学在化学研究领域的应用以及放射性物质的化学处理等。

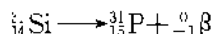
放射性核素能够自发地放射出射线变成另一种核素，这一过程被称为核衰变。根据衰变过程中放出射线的类型以及衰变机理，可将其分成如下四类：

1. α 衰变：放射性核素在衰变过程中发射一个 α 粒子，生成的子体核素的原子序数比母体核素少 2，质量数少 4。例如：



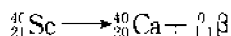
$$^{226}_{88}Ra \longrightarrow ^{222}_{86}Rn + ^{4}_{2}\alpha$$

2. β^- 衰变：放射性核素在衰变过程中发射一个负电子，生成的子体核素的原子序数比母体核素多 1，而质量数不变。例如：



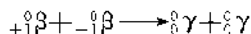
$$^{31}_{14}Si \longrightarrow ^{31}_{15}P + ^{0}_{-1}\beta$$

3. β^+ 衰变：放射性核素在衰变过程中发射一个正电子，生成的子体核素的原子序数比母体核素少 1，而质量数不变。例如：



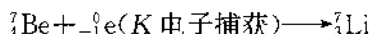
$$^{40}_{21}Sc \longrightarrow ^{40}_{20}Ca + ^{0}_{+1}\beta$$

放射出的正电子是不稳定的，当与电子靠近时，经碰撞减速，随后在下列湮没反应中被吸收掉：



$$_{+1}^{0}\beta + _{-1}^{0}\beta \longrightarrow ^{0}_{0}\gamma + ^{0}_{0}\gamma$$

4. K 电子俘获：核素通过捕获一个核外电子，使其原子序数减少 1，而质量数不变。例如：



$$^{7}_{4}Be + ^{0}_{-1}e(K\text{ 电子捕获}) \longrightarrow ^{7}_{3}Li$$

放射性核素的衰变是个一级反应过程，因此式(20－1)、(20－2)和(20－3)可被采用。就自发衰变而言，原子核的稳定性可用衰变反应的一级速率常数 k 或半衰期 $t_{1/2}$ 来表征。

放射性活度是指单位时间内发生衰变的核数，一般是通过直接或间接地观测所产生的高

能粒子而测定。常用的放射性单位是居里，用 Ci 表示，它被定义为每秒钟有 3.7000×10^{10} 次衰变的任何放射性核素的量。样品的放射性活度与两个因素有关，其一是放射性核素原子的数量，即样品的质量；另一个是半衰期或衰变速率常数（见习题 21.14）。有时也使用毫居里（mCi）和微居里（μCi）。

习题解答

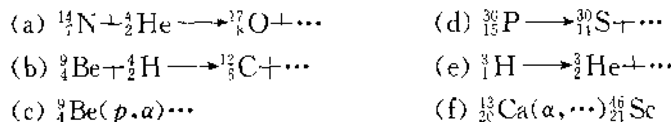
21.1　下列每个原子各含多少质子、中子和电子？(a) ^{3}He，(b) ^{12}C，(c) ^{206}Pb 。

解　(a) 由原子质量表或元素周期表可知 He 的原子序数为 2，因此原子核中必然含 2 个质子。这种同位素的质量数是 3，即质子数和中子数的和为 3，所以含有 1 个中子。电子数应与原子序数相同，为 2 。

(b) 碳的原子序数为 6，因此原子核中必含有 6 个质子。中子数为 12－6＝6 。电子数与原子序数相同，为 6 。

(c) 铅的原子序数为 82，因此原子核中含有 82 个质子。中子数为 206－82＝124 。电子数与原子序数相同，为 82 。

21.2　完成下列核反应方程式：



(a) $^{14}_{7}\mathrm{N}+^{4}_{2}\mathrm{He}\longrightarrow^{17}_{8}\mathrm{O}+\cdots$　　(d) $^{30}_{15}\mathrm{P}\longrightarrow^{30}_{14}\mathrm{Si}+\cdots$

(b) $^{9}_{4}\mathrm{Be}+^{4}_{2}\mathrm{He}\longrightarrow^{12}_{6}\mathrm{C}+\cdots$　　(e) $^{3}_{1}\mathrm{H}\longrightarrow^{3}_{2}\mathrm{He}+\cdots$

(c) $^{9}_{4}\mathrm{Be}(p,\alpha)\cdots$　　(f) $^{43}_{20}\mathrm{Ca}(\alpha,\cdots)^{46}_{21}\mathrm{Sc}$

解　(a) 反应方程式左侧下标加和为 7＋2＝9，而右侧第一个产物的下标为 8，所以右侧第二个产物的下标（核电荷数）为 1 。

反应方程式左侧上标加和为 14＋4＝18，而右侧第一个产物的上标为 17，所以右侧第二个产物的上标（质量数）为 1 。

因此，右侧缺少的产物粒子是质量数为 1，带 1 个核电荷的质子，$^{1}_{1}$H。

(b) 第二个产物粒子的核电荷数（下标）为(4＋2)－6＝0，质量数（上标）为(9＋4)－12＝1，所以，此粒子必为中子，$^{1}_{0}n$ 。

(c) 反应物 $^{9}_{4}$Be 和 $^{1}_{1}$H 的核电荷数之和为 5，质量数之和为 10。所以除了 α 粒子外，还应有一个产物粒子，它的核电荷为 5－2＝3，质量数为 10－4＝6 。又因为锂元素的原子序数为 3，所以这一粒子为 $^{6}_{3}$Li。

(d) 第二个粒子的核电荷为 15－14＝＋1，质量数为 30－30＝0，所以，此粒子必为正电子，$^{0}_{1}e$。

(e) 第二个粒子的核电荷为 1－2＝－1，质量数为 3－3＝0，所以，此粒子必为电子，$^{0}_{-1}e$。

(f) 反应物 $^{43}_{20}$Ca 和 $^{4}_{2}$He 的核电荷数之和为 22，质量数之和为 47。发射的产物粒子应具有 22－21＝1 个核电荷，质量数为 47－46＝1，即为一个质子 p，所以被填入括号内

21.3　试求 ^{12}C 的总结合能及每个核子的平均结合能各为多少？

解　尽管“结合能”一概念是针对原子核提出的，但在计算时使用整个原子（核素）的质量则更为方便，因为这些数据已在表中给出。如果某核素 X 的原子质量用 M(X)表示，则

$$M(\text{核素})=M(\mathrm{X})-ZM(e^-) \tag{1}$$

X 原子核中含有 Z 个质子和 $A-Z$ 个中子，因此它的结合能 BE 为

$$\mathrm{BE}=\{ZM(p)+(A-Z)M(n)\}-M(\text{核素}) \tag{2}$$

用公式(1)分别算出核素 X 和质子 p 的质量，即 M(X)和 $M(p)$，然后代入到(2)式中，

$$\mathrm{BE}=\{Z[M(^1_1H)-M(e^-)]+(A-Z)M(n)\}-[M(\mathrm{X})-ZM(e^-)]$$
$$=\{ZM(^1_1H)+(A-Z)M(n)\}-M(\mathrm{X})$$

换言之，在计算结合能时，可以用原子（更准确说是核素）质量代替原子核质量。实际上，这一计算规则适用于除了 β^+ 衰变外的本章所有核反应类型的质量差的计算。β^+ 衰变过程涉及两个电子质量（β^- 和 β^+）的湮没反应。

由表 2－1 和表 21－1 获得的有关数据如下：

6 个 ^{1}H 原子的质量	$=6\times1.00783=6.04698$
6 个中子的质量	6×1.00866　$\underline{6.05196}$
^{12}C 中所有粒子的质量和	$=12.09894$
^{12}C 的质量	$=12.00000$
生成 ^{12}C 过程的静质量亏损	$=0.09894$u

键能　$=(931.5\text{MeV})(0.09894)=92.1\text{MeV}$

在 ^{12}C 中总计有 12 个核子(质子和中子),平均每个核子的结合能为(92.1MeV)/12,即 7.68 MeV

21.4　计算 ^{7}Li$(p,n)^7$Be 核反应的 Q?

解　首先计算反应前后质量变化

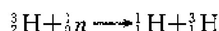
反应物		产物	
$^7_3$Li	7.01600	^1_0n	1.00866
$^1_1$H	$\underline{1.00783}$	$^7_4$Be	$\underline{7.01693}$
	8.02383		8.02559

净增加质量　$8.02559-8.02383=0.00176$u

为了获得上述质量必须吸收相应的能量,即(931.5)(0.00176)MeV,或 1.64MeV;所以 $Q=-1.64$MeV,这一能量是由粒子加速器产生的高速质子提供的,质子作为轰击粒子把动能传给反应系统。

21.5　核反应 ^{3}He(n,p)的热效应 $Q=0.76$MeV,求 ^{3}He 核素的质量?

解　完整的反应方程式为



$$^3_2\text{H}+^1_0n\longrightarrow^1_1\text{H}+^3_1\text{H}$$

质量损失为 0.76/931.5=0.00082u。各核素的质量

反应物		产物	
^{3}He	x	^{1}H	1.00783
n	$\underline{1.00866}$	^{3}H	$\underline{3.01605}$
	$x+1.00866$		4.02388

所以$(x-1.00866)-4.02388=0.00082$u,或 $x=3.01604$u

21.6　假定当核反应过程仅有 β^- 放射而没有其他任何放射时 β^- 射线将具有最大的动能。试计算在 ^{6}He 放射性衰变中 β^- 射线的最大动能?

解　相关反应方程式为:$^6_2\text{H}\longrightarrow^6_3\text{Li}+^{\ 0}_{-1}\beta$

在计算质量变化时,只需考虑整个 ^{6}He 和 ^{6}Li 核素的质量,因为在上述核反应方程式的两端各加 2 个电子,则左右两边恰好分别构成完整的氦原子和锂原子。

^{6}He 核素的质量$=6.01889$

^{6}Li 核素的质量 $=\underline{6.01512}$

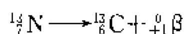
失去的质量　$=0.00377$u

换算成相应的能量$=(931.5)(0.00377)$MeV$=3.51$MeV

所以,β^- 射线的最大动能为 3.51MeV。

21.7　在 ^{13}N 衰变中放出 β^+ 射线,已知 β^+ 射线的最大动能为 1.20MeV。求 ^{13}N 的核素质量?

解　反应方程式为



$$^{13}_7\text{N}\longrightarrow^{13}_6\text{C}+^{\ 0}_{+1}\beta$$

这一反应类型正是在习题 21.3 中特别指出的那种,即不能用原子(更准确地说是核素)质量代替原子核质量来算结合能。

$$\begin{aligned}质量差&=[M(^{13}\text{N 核})]-[M(^{13}\text{C 核})]-M(e)\\&=[M(^{13}\text{N})-7M(e)]-[M(^{13}\text{C})-6M(e)]-M(e)\\&=M(^{13}\text{N})-M(^{13}\text{C})-2M(e)=M(^{13}\text{N})-13.00335-2(0.00055)\\&=M(^{13}\text{N})-13.00445\end{aligned}$$

此式应等于β^+射线最大动能相当的质量：

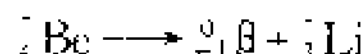
$$\frac{1.20\text{MeV}}{931.5\text{MeV/u}}=0.00129\text{u}$$

所以，$0.00129=M(^{13}\text{N})-13.00445$，或$M(^{13}\text{N})=13.00574\text{u}$

21.8 核素^{7}Li和^{7}Be的原子序数均为7，比较何者较为稳定？不稳定核是怎样衰变成稳定核的？

解 由表2-1可知，^{7}Be比^{7}Li具有更大的质量，所以$^7_4$Be能自发地衰变成$^7_3$Li，而逆过程则不行。有两种衰变途径可使原子序数Z减少1个单位，而质量数A保持不变，即β^+衰变和K电子俘获。两种途径的质量平衡条件不同。

假设为β^+衰变过程，

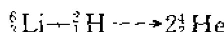


$$^7_4\text{Be}\longrightarrow {}^0_1\beta+{}^7_3\text{Li}$$

由习题21.7的质量差公式可知，只有当母体核素质量超过子核核素质量两倍于电子的静质量($2\times0.00055=0.00110$u)时才能自发产生β^+放射反应(Q值为正时反应是自发性的)。在本题中母体核与子核的质量差仅为$7.01693-7.01600=0.00093$u，所以不可能发生β^+衰变。因此，^{7}Be只能是经历K电子俘获。

以上只是判断了^{7}Be通过K电子俘获衰变成^{7}Li，尚未讨论这一过程的速率。测量实验表明，这一反应的半衰期为53天。

21.9 锂同位素的氢化物^{6}Li^{2}H是一种潜在的核原料资源，相关反应如下：



$$^6_3\text{Li}+{}^2_1\text{H}\longrightarrow 2{}^4_2\text{He}$$

计算每天消耗1.00g的^{6}Li^{2}H预期产生多少电能？假设这一过程的效率是100%。

解 首先计算核反应过程质量的变化

$^6_3$Li的质量＝6.01512

$^2_1$H的质量＝2.01410

反应物总质量＝8.02922

产物的质量＝2(4.00260)＝8.00520

失去的质量＝0.02402u

$$\text{每个原子反应放出的能量}=(0.02402\text{u})(931.5\times10^6\text{eV/u})(1.6022\times10^{-19}\text{J/eV})=3.584\times10^{-12}\text{J}$$

$$\text{每 mol LiH 反应放出的能量}=(3.584\times10^{-12}\text{J})(6.02\times10^{23}\text{mol}^{-1})=2.16\times10^{12}\text{J/mol}$$

$$\text{产生的电能}=\frac{[(2.16\times10^{12}\text{J/mol})/(8.03\text{g/mol})](1.00\text{g/d})}{(24\text{h/d})(3.6\times10^3\text{s/h})}=3.11\times10^6\text{W}=3.11\text{MW}$$

21.10 研究发现，^{18}F在366min内衰变掉90%，求^{18}F的半衰期？

解 衰变反应的速率常数可由公式(20-2)求得。90%发生衰变对应于剩余物为10%，或0.10。由于一级反应的速率常数k的量纲为[时间]$^{-1}$，半衰期与反应物的浓度无关，因此在处理放射性衰变问题时，可用放射性元素的总数量代替它的浓度。即用放射性元素的原子比(或摩尔比、质量比)N/N_0代替浓度比$[\text{A}]/[\text{A}]_0$。实验中所用的放射性元素的质量非常少，一般只能用它的放射性强度加以测量。因为放射性强度与粒子数量成正比，所以可用观测的放射性强度比A/A_0代替粒子数量比。

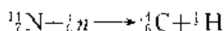
$$k=-\frac{2.303\lg(N/N_0)}{t}=-\frac{2.303\lg0.10}{366\text{min}}=6.29\times10^{-3}\text{min}^{-1}$$

根据公式(20-3)求半衰期：

$$t_{1/2}=\frac{0.693}{k}=\frac{0.693}{6.29\times10^{-3}\text{min}^{-1}}=110\text{min}$$

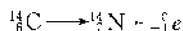
21.11 埃及古墓中出土的亚麻尸衣碎片样品，经分析^{14}C发现，平均每克碳每分钟在辐射粒子计量器上出现8.1个尖峰信号，试估计木乃伊的年龄？

解 已知^{14}C的半衰期为5 730y。^{14}C是由来自宇宙线的中子与普通N原子作用而在大气中形成的，



一般认为至少经历了 30 000 年，大气中 CO_2 的 ^{14}C 浓度已趋于恒定，即每克碳每分钟在辐射粒子计量器上出现 15.3 个尖峰信号。活着的植物因光合作用吸收大气中的 CO_2 具有同样的 $^{14}C/^{12}C$ 比例，食取植物的动物和人的体内自然也具有同样的 $^{14}C/^{12}C$ 比例。

当亚麻被收割并制成衣物后，便不再从大气中吸收 ^{14}C，但其放射性衰变仍在继续，



根据公式(20-3)求 k，然后用公式(20-2)求时间.

$$k=\frac{0.693}{t_{1/2}}=\frac{0.693}{5730\text{y}}=1.209\times10^{-4}\text{y}^{-1}$$

$$t=-\frac{2.303}{k}\lg\left(\frac{A}{A_0}\right)=\frac{-2.303}{1.209\times10^{-4}\text{y}^{-1}}\lg\left(\frac{8.1}{15.3}\right)=\frac{(-2.303)(-0.276)}{1.209\times10^{-4}\text{y}^{-1}}=5260\text{y}$$

21.12 沥青铀矿是一种含铀的天然矿物，分析表明每克铀含有 0.214g 铅。假设所有的铅都是由铀放射性衰变产生的，而且^{238}U 以外的铀同位素的含量可以忽略，试求沥青铀矿在地壳中最初形成的年代？已知 ^{238}U 的半衰期为 4.5×10^9 年。

解 由^{238}U 放射性衰变成为铅的稳定同位素 ^{206}Pb 需要经历 14 个步骤。第一步是^{238}U 的衰变，其半衰期约为 4.5×10^9 y，它是随后其他各步衰变半衰期的 10^4 倍。由于这一理由，可认为第一步的衰变时间就是全部 14 步总共需要的时间。

在 1g U 矿样中含有

$$\frac{0.214\text{g Pb}}{206\text{g/mol}}=1.04\times10^{-3}\text{mol Pb}$$

和

$$\frac{1.000\text{g U}}{238\text{g/mol}}=4.20\times10^{-3}\text{mol U}$$

如果今天铀矿中的铅均是当时形成铀矿时的铀原子(母体)衰变而得，那么当初铀矿的实际摩尔数为

$$(1.04+4.20)\times10^{-3}=5.24\times10^{-3}$$

现在剩余铀矿的分数为

$$\frac{N}{N_0}=\frac{4.20\times10^{-3}}{5.24\times10^{-3}}=0.802$$

设从铀矿在地壳中形成到今天经历的时间为 t，那么，

$$k=\frac{0.693}{t_{1/2}}=\frac{0.693}{4.5\times10^9\text{y}}=1.54\times10^{-10}\text{y}^{-1}$$

$$t=\frac{2.303\lg(N/N_0)}{k}=\frac{-2.303\lg0.802}{1.54\times10^{-10}\text{y}^{-1}}=1.4\times10^9\text{y}$$

21.13 在生物学的同位素示踪实验中，将 $^{14}CO_2$ 样品掺混到普通 CO_2 中。为了使 1 m^3 (S.T.P，即标准温度与压力下)稀薄的这种气体具有每分钟 10^4 dis 衰变(衰变次数，disintegration 的缩写)的放射性活度，制备 60L 这种气体需要多少微居里(μCi)放射性碳？

解

$$\text{总放射性活度}=\frac{10^4\text{dis/min}}{10\text{cm}^3}\times\frac{(60\text{L})(10^3\text{cm}^3/\text{L})}{60\text{s/min}}$$

$$=(10^6\text{dis/s})\left(\frac{1\text{Ci}}{3.7\times10^{10}\text{dis/s}}\right)\left(\frac{10^6\mu\text{Ci}}{1\text{Ci}}\right)=27\mu\text{Ci}$$

欲求出提供 27μCi 放射性活度的^{14}C 的质量，方法见 21.14 题解。

21.14 ^{40}K 的半衰期为 1.25×10^9 年，试问质量为多少的这种核素具有 1μCi 放射性活度

解 首先计算速率常数，

$$k=\frac{0.693}{t_{1/2}}=\frac{0.693}{(1.25\times10^9\text{y})(365\text{d/y})(24\text{h/d})(3.6\times10^3\text{s/h})}=1.76\times10^{-17}\text{s}^{-1}$$

衰变速率是一种瞬时速率，是在 ^{40}K 原子的浓度(实际是粒子数)基本恒定的条件下测得的，采用第 20 章给出的速率方程形式，并引用居里定义表示速率的数值。

$$\text{速率}=-\frac{\Delta N}{\Delta t}=kN=(3.70\times10^{10}\text{dis}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Ci}^{-1})(10^{-6}\text{Ci}\cdot\mu\text{Ci}^{-1})$$

$$=3.70\times10^4\text{dis}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\mu\text{Ci}^{-1}$$

$$N=\frac{速率}{k}=\frac{3.70\times10^{4}\text{atom}\cdot s^{-1}\mu Ci^{-1}}{1.76\times10^{-17}s^{-1}}=2.10\times10^{21}\text{atom}\cdot\mu Ci^{-1}$$

对应的质量为

$$\frac{(2.10\times10^{21}\text{ atom}\cdot\mu Ci^{-1})(40g\ ^{40}K/mol)}{6.02\times10^{23}\text{atom}/mol}=0.140g\ ^{40}K/\mu Ci$$

21.15　^{227}Ac 的放射性衰变半衰期为 21.8 年。衰变反应包含两个平行的基元步骤，产物分别是^{227}Th 和^{223}Fr，两个子体的百分产率分别为 1.4% 和 98.6% 。试求总反应速率常数？两个基元反应的速率常数？

解☞　^{227}Ac 放射性衰变的速率常数可由半衰期求得，

$$k_{Ac}=\frac{0.693}{t_{1/2}}=\frac{0.693}{21.8y}=3.18\times10^{-2}y^{-1}$$

包含两个平行的基元步骤的总反应速率常数应等于两个基元反应速率常数之和，

$$k_{Ac}=k_{Ac(Th)}+k_{Ac(Fr)}$$

子体的百分产率应等于该基元步骤速率常数与总反应速率常数之比，或

$$k_{Ac(Th)}=(\text{Th 的百分产率})\times k_{Ac}=(0.014)(3.18\times10^{-2}y^{-1})=4.[illegible]\times10^{-4}y^{-1}$$

$$k_{Ac(Fr)}=(\text{Fr 的百分产率})\times k_{Ac}=(0.986)(3.18\times10^{-2}y^{-1})=3.1[illegible]\times10^{-2}y^{-1}$$

补 充 习 题

21.16　确定下列各核素元素的(a)原子核的质子数，(b)原子核的中子数，(c)电子数：(1)^{70}Ge，(2)^{72}Ge，(3)^{9}Be，(4)^{235}U

解☞　(1)：(a)32；(b)38；(c)32　　(3)：(a)4；(b)5；(c)4

(2)：(a)32；(b)40；(c)32　　(4)：(a)92；(b)143；(c)92

21.17　写出天然钠、磷和碘的完整核素符号？

解☞　$^{23}_{11}Na$，$^{31}_{15}P$，$^{127}_{53}I$

21.18　天然放射性核素 ^{238}U 发射 α 粒子，衰变过程产生的重质残核称为 UX_1。UX_1 本身继续衰变，放射 β^- 粒子，此过程产生的重质残核称为 UX_2。确定(a)UX_1 和(b)UX_2 的原子序数和质量数？

解☞　(a)90，234；(b)91，234

21.19　天然放射性核素 $^{239}_{93}Np$ 发射 β^- 粒子，衰变过程产生的重质残核仍然具有放射性，继续衰变生成 ^{235}U 。试问在生成 ^{235}U 的衰变中放射出何种小粒子？

解☞　α 粒子

21.20　完成下列核反应方程式：



(a)$^{23}_{11}Na+^{4}_{2}He\longrightarrow ?+^{26}_{12}Mg$　　(c)$^{106}Ag\longrightarrow ?+^{106}Cd$



(b)$^{64}_{29}Cu\longrightarrow ?+^{0}_{1}\beta$　　(d)$^{10}_{5}B+^{4}_{2}He\longrightarrow ?+^{13}_{7}N$

解☞　(a)$^{1}_{1}H$；(b)$^{64}_{28}Ni$；(c)$^{0}_{-1}\beta$；(d)$^{1}_{0}n$

21.21　完成下列核反应方程式：



(a)$^{24}Mg(d,\alpha)$?　　(c)$^{40}Ar(\alpha,p)$?　　(e)$^{130}Te(d,2n)$?　　(g)$^{59}Co(n,\alpha)$



(b)$^{26}Mg(d,p)$?　　(d)$^{12}C(d,n)$?　　(f)$^{55}Mn(n,\gamma)$?

解☞　(a)^{22}Na；(b)^{27}Mg；(c)^{43}K；(d)^{13}N；(e)^{131}I；(f)^{56}Mn；(g)^{56}Mn

21.22　假设元素周期表第Ⅰ主族中一元素(碱金属)的核素经历放射性衰变，放射正电子，试判断产物元素的化学性质？

解☞　惰性气体(化学惰性)

21.23　某碱土金属具有天然放射性，它的子体核也具有放射性，两者相继放射出 3 个 α 粒子。试判断最终衰变产物应属于哪一族元素？

解☞　第Ⅳ元素(碳族元素)

21.24　通常核电站的反应堆是从^{235}U 的中子诱导裂变反应中获取能量。此裂变反应产生不对称的或不同

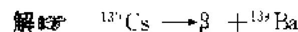
两对产物碎片。请在下列两个反应方程式中补上另一种碎片核素。

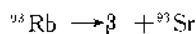




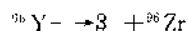
解 (a)Rb；(b)Y

21.25 在上述问题的每种情况中，可以观察到每种裂变产物的质量数 A 均比各自稳定元素的平均原子量要高得多，所以它们都能发射 β^- 射线而继续发生衰变，使它们的 A/Z 比更趋于正常。试写出上述四种裂变产物的衰变反应？

解 







21.26 一个 ^{235}U 原子吸收一慢中子后裂变成一个 ^{139}Xe 和一个 ^{94}Sr 原子，试问此裂变过程还有哪种粒子？其数量为多少？

解 3 个中子

21.27 在下列每组中哪种核素更不稳定？指出不稳定核素所经历的衰变类型？(a)^{16}C，^{16}N；(b)^{18}F，^{18}Ne

解 (a)^{16}C，β^- 衰变；(b)^{18}Ne，根据此题所给出的数据推断，可发生 β^+ 衰变和 K 电子捕获过程。

21.28 ^{55}Mn 是最稳定的原子核之一，它的核素质量是 54.938u。计算它的总结合能以及每个核子的平均结合能？

解 483MeV，8.78MeV/核子

21.29 在下列每种裂变反应过程中各释放多少能量？



解 (a)17.4MeV；(b)17.6MeV

21.30 在 21.29 题(a)反应中，如果反应释放的能量平均分配给两个 α 粒子，则它们的速度为多少？

解 2.0×10^7 m/s(没有按相对论作修正)

21.31 一般认为 ^{14}C 是由高空大气层中 ^{14}N 受到来自宇宙的中子的作用而产生的，所经历的核反应为



求此反应的热效应 Q 为多少？

解 0.62 MeV

21.32 在 ^{32}S$(n,\gamma)^{33}$S 反应中有慢中子参与，并产生一个 γ 粒子，过程放出能量为 8.65MeV。求算 ^{33}S 的核素质量？

解 32.97146u

21.33 在 β^+ 和 β^- 相互湮没的反应中，两者剩余的质量全部转变成 2 个等能量的 γ 射线。试求 γ 射线的能量？

解 0.51 MeV

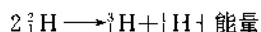
21.34 1mol 乙烯在氧气中燃烧放出的能量为 $\Delta E=-1.4\times10^3$ kJ。试求伴随这一过程的质量损失为多少？

解 1.5×10^{-8} u(此值与分子质量相比是如此之小，所以对于所有化学反应通常不予考虑

21.35 太阳释放的能量产生于一系列核反应，其总的结果是 4 个氢原子转变成一个氦原子。计算形成一个氦原子可释放多少能量(包括生成的两个正电子继续与两个电子发生湮没反应放出的能量)？

解 26.7 MeV

21.36 计划将下列核裂变反应用于核电站发电，



如果该反应被利用的效率是 30%，那么每天需要多少克氘才能获得 50MW 的输出功率？

解 149g/天

21.37 使用辐射粒子计量器来检测某纯放射化学制剂的衰变情况，在下午 1 点 35 分样品的辐射强度为每分

钟出现 4 280 个尖峰信号，在同天下午 1 点 55 分样品的辐射强度仅为每分钟 1 070 个信号。已知信号个数正比于样品中所含有的放射性粒子的个数，求该材料的半衰期？

解☞　100min

21.38　用于袖珍钟表的原子能电池已经被研制出来，它是以 ^{147}Pm 衰变放出的 β 粒子为初级能源。已知 ^{147}Pm 的半衰期为 2.62y，试问多长时间后电池中的 β 射线强度降低到原来的 10%？

解☞　8.7y

21.39　一套重 120g 的活塞密封圈在核反应堆中用中子辐射，使钢中的一部分钴转变成 ^{60}Co。辐射过程一直持续到 ^{60}Co 的放射性强度达到 360mCi。此密封圈被装配到汽车发动机上，并在正常操作条件下运行 24 h，然后测得在滤油器中 ^{60}Co 的放射性强度为 0.27μCi。假设密封圈磨损下来的金属全部被富集在滤油器内，求算密封圈的磨损速率（以 mg/y 计）？

解☞　33mg/y

21.40　1979 年考古学家在一个原始岩洞掩蔽所内，发现当初居住者生火做饭残留下来的木炭。从这种木炭中提取 100mg 纯碳，用计数器分析样品的衰变速率为每分钟 0.25 个信号。参考 21.11 题的已知条件，推算被烧成木炭的树木生长在距今多少万年以前？

解☞　1.5 万年以前

21.41　所有天然存在的铷矿标本中均含有由于 ^{87}Rb β 衰变产生的 ^{87}Sr，^{87}Rb 的半衰期为 4.9×10^{10}y。在天然存在的铷中，每 1000 个铷原子含有 278 个 ^{87}Rb。已知某矿样含有 0.85% 的铷和 0.0089% 锶，假设所有的锶都是由 ^{87}Rb 放射性衰变产生的，估算该矿石的年龄？

解☞　2.6×10^{9} y

21.42　铀后元素具有较短的半衰期，以前认为这些元素在自然界中是不存在的。后来有报道 ^{244}Pu 存在于天然矿物中，它的半衰期为 8.0×10^{7}y。如果 ^{244}Pu 比它的所有放射性母体都稳定的话，而且在矿床形成的初期（假设是在 5×10^{9}y 以前）^{244}Pu 在矿石中的含量很低，求算当初在矿石中 ^{244}Pu 的含量？

解☞　10^{-19}

21.43　在使用核武器之前，就已在海水中发现了含有 ^{14}C 的可溶性碳酸盐，每克碳的放射性强度（比活度）为每分钟可记录到 16 次衰变信号。已初步探明在这些碳酸盐中总计含有碳约 4 $\times10^{16}$kg，以此推算海洋中蕴藏多少 ^{14}C 资源？

解☞　320MCi

21.44　参考 21.13 题和 21.11 题，计算能够提供 β 射线强度为 27μCi 的 ^{14}C 的质量是多少？

解☞　6.1×10^{-6}g

21.45　如果粒子探测系统的下限是 1g 样品每分钟 0.002 次信号，试问 1g 样品的半衰期最大不能超过多少才能被此仪器检测到？

解☞　3×10^{24} y

21.46　30μg 的 ^{247}Cm 的放射性活度为 2.8nCi，试计算它的衰变反应速率常数和半衰期

解☞　$1.42\times10^{-15}s^{-1}$，1.55×10^{7} y

21.47　如果能把所有 β 辐射能都得到利用，求算 1Ci ^{14}C 放射源每小时可产生多少热量

解☞　3J/h

21.48　^{32}P 可以发射高能 β^- 粒子，半衰期为 14.3 天，因此被用于动植物营养学研究。将 0.10μCi 的 ^{32}P 以可溶性磷酸盐形式加入到栽有一株西红柿幼苗的营养液槽中，刚好 3 周后，摘收此苗并清洗、干燥和捣浆。再将试样平分成 100 份，取一份放入粒子计数器测试，平均每分钟记录到 [illegible] 次信号。试判断在西红柿幼苗生长过程中磷的利用效率是多少？

解☞　78%

21.49　一溶液中含有若干种钠盐。实验人员欲测定该溶液中总含钠量，他的操作方法如下。首先加入超过 Na^+ 离子当量数的过量 HCl，再准确加入 0.4229g 纯 NaCl，在这种纯 NaCl 中含有总活度为每分钟 22 110 个信号的 ^{22}Na（已知 ^{22}Na 是正电子发射体，半衰期为 2.6y）。充分混合溶液，并蒸发直到析出

NaCl 晶体。过滤得到 NaCl 晶体，再经过多次重结晶操作进行纯化。纯化过的 NaCl 的放射性活度为每分钟 483 次信号。试求原来溶液中所含钠离子的质量为多少?

解☞　17.8g

附录 A　指数幂计算

A. 下列是部分 10 的正(负)整数幂。

$10^0=1$　　　　　　　　　　　　$10^{-1}=1/10=0.1$

$10^1=10$　　　　　　　　　　　$10^{-2}=1/10^2=1/100=0.01$

$10^2=10\times10=100$　　　　　　$10^{-3}=1/10^3=1/1000=0.001$

$10^3=10\times10\times10=1\ 000$　　$10^{-4}=1/10^4=1/10000=0.000\ 1$

$10^4=10\times10\times10\times10=10\ 000$

$10^5=10\times10\times10\times10\times10=100\ 000$

$10^6=10\times10\times10\times10\times10\times10=1\ 000\ 000$

在 10^5 中，底数是 10，指数是 5 。

B. 同底数幂相乘，底数不变，指数相加。

(1) $a^3\times a^5=a^{3+5}=a^8$　　　　(4) $10^7\times10^{-3}=10^{7-3}=10^4$

(2) $10^2\times10^3=10^{2+3}=10^5$　　　(5) $(4\times10^4)(2\times10^{-6})=8\times10^{4-6}=8\times10^{-2}$

(3) $10\times10=10^{1+1}=10^2$　　　　(6) $(2\times10^5)(3\times10^{-2})=6\times10^{5-2}=6\times10^3$

C. 同底数幂相除，底数不变，指数相减。

(1) $\frac{a^5}{a^3}=a^{5-3}=a^2$　　　　(3) $\frac{8\times10^2}{2\times10^{-6}}=\frac{8}{2}\times10^{2+6}=4\times10^8$

(2) $\frac{10^2}{10^5}=10^{2-5}=10^{-3}$　　　(4) $\frac{5.6\times10^{-2}}{1.6\times10^4}=\frac{5.6}{1.6}\times10^{-2-4}=3.5\times10^{-6}$

D. 任何一个数都可用 10 的整数次幂来表示，或者表示为两个数乘积的形式，其中一个是 10 的整数次幂(例如 $300=3\times10^2$)。

(1) $22\ 400=2.24\times10^4$　　　(5) $0.045\ 4=4.54\times10^{-2}$

(2) $7\ 200\ 000=7.2\times10^6$　　(6) $0.000\ 06=6\times10^{-5}$

(3) $454=4.54\times10^2$　　　　(7) $0.003\ 06=3.06\times10^{-3}$

(4) $0.454=4.54\times10^{-1}$　　　(8) $0.000\ 000\ 5=5\times10^{-7}$

小数点向右移动 1 位相当于该数乘以 10；小数点向右移动 2 位相当于该数乘以 100，等等。所以，小数点向右移动 n 位，同时除以 10^n，可保持原数值不变。例如：

$$0.0325=\frac{3.25}{10^2}=3.25\times10^{-2}$$

小数点向左移动 1 位相当于该数除以 10 。所以，小数点向左移动 n 位，同时乘以 10^n，可保持原数值不变。例如：

$$7\ 296=72.96\times10^2=7.296\times10^3$$

E. 任何不等于 0 的数的零次幂都等于 1。

(1) $a^0=1$　(2) $10^0=1$　(3) $(3\times10)^0=1$　(4) $7\times10^0=7$　(5) $8.2\times10^0=8.2$

F. 任何不等于零的数的 $-p$(p 是正整数)次幂，等于这个数的 p 次幂的倒数

(1) $10^{-4}=\frac{1}{10^4}$　　　　(3) $\frac{7}{10^{-2}}=7\times10^2$

(2) $5\times10^{-3}=\frac{5}{10^3}$　　　(4) $-5a^{-2}=-\frac{5}{a^2}$

G. 分数指数幂与根式的互换表示如下：

(1) $10^{2/3}=\sqrt[3]{10^2}$　　　(3) $10^{1/2}=\sqrt{10}$

(2) $10^{3/2}=\sqrt{10^3}$　　　(4) $4^{3/2}=\sqrt{4^3}=\sqrt{64}=8$

H. 幂的乘方表示如下：

(1)$(10^3)^2=10^{3\times 2}=10^6$　　(2)$(10^{-2})^3=10^{-2\times 3}=10^{-6}$　　(3)$(a^3)^{-2}=a^{-6}$

I. 开方运算方法：10 的整数幂开平方，将其指数除以 2 。如果这个指数是奇数，应该加 1 或减 1，它前面的因数同时作相应的调整；10 的整数幂开立方，同样需将指数作相应的调整，以便使其能被 3 整除。将指数除以 3，它前面的因数单独作处理。

(1)$\sqrt{90\ 000}=\sqrt{9\times 10^4}=\sqrt{9}\times\sqrt{10^4}=3\times 10^2$　或 300

(2)$\sqrt{3.6\times 10^3}=\sqrt{36\times 10^2}=\sqrt{36}\times\sqrt{10^2}=6\times 10^1$　或 60

(3)$\sqrt{4.9\times 10^{-7}}=\sqrt{49\times 10^{-6}}=\sqrt{49}\times\sqrt{10^{-6}}=7\times 10^{-3}$　或 0.007

(4)$\sqrt[3]{8\times 10^9}=\sqrt[3]{8}\times\sqrt[3]{10^9}=2\times 10^3$　或 2000

(5)$\sqrt[3]{1.25\times 10^5}=\sqrt[3]{125\times 10^3}=\sqrt[3]{125}\times\sqrt[3]{10^3}=5\times 10$　或 50

J. 用科学记数法运算。

(1)$8\ 000\times 2\ 500=(8\times 10^3)(2.5\times 10^3)=20\times 10^6=2\times 10^7$　或 20 000 000

(2)$\dfrac{48\ 000\ 000}{1200}=\dfrac{48\times 10^6}{12\times 10^2}=4\times 10^{6-2}=4\times 10^4$　或 40 000

(3)$\dfrac{0.007\ 8}{120}=\dfrac{7.8\times 10^{-3}}{1.2\times 10^2}=6.5\times 10^{-5}$　或 0.000 065

(4)$(4\times 10^{-3})(5\times 10^4)^2=(4\times 10^{-3})(5^2\times 10^8)=4\times 5^2\times 10^{-3+8}=100\times 10^5=1\times 10^7$

(5)$$\frac{(6\ 000\ 000)(0.000\ 04)^4}{(800)^2(0.000\ 2)^3}=\frac{(6\times 10^6)(4\times 10^{-5})^4}{(8\times 10^2)^2(2\times 10^{-4})^3}=\frac{6\times 4^4}{8^2\times 2^3}\times\frac{10^6\times 10^{-20}}{10^4\times 10^{-12}}$$
$$=\frac{6\times 256}{64\times 8}\times\frac{10^{6-20}}{10^{4-12}}=3\times\frac{10^{-14}}{10^{-8}}=3\times 10^{-6}$$

(6)$(\sqrt{4.0\times 10^{-6}})(\sqrt{8.1\times 10^3})(\sqrt{0.001\ 6})=(\sqrt{4.0\times 10^{-6}})(\sqrt{81\times 10^2})(\sqrt{16\times 10^{-4}})$
$=(2\times 10^{-3})(9\times 10^1)(4\times 10^{-2})$
$=72\times 10^{-4}=7.2\times 10^{-3}$　或 0.0072

(7)$(\sqrt[3]{6.4\times 10^{-2}})(\sqrt[3]{27\ 000})(\sqrt[3]{2.16\times 10^{-4}})=(\sqrt[3]{64\times 10^{-3}})(\sqrt[3]{27\times 10^3})(\sqrt[3]{216\times 10^{-6}})$
$=(4\times 10^{-1})(3\times 10^1)(6\times 10^{-2})$
$=72\times 10^{-2}$　或 0.72

附录B　有效数字

引　言

每一项观测到的数值都是近似值。各种物理量的测量都不可能绝对准确，例如质量、长度、时间、体积和速度等。每项测量的准确度（可靠性）均受到测量仪器精度的限制，因为没有绝对准确的仪器。

假定某物体的长度被记录为 15.7cm，按照惯例，这就意味着物体的长度被测量到 1/10 厘米，它的精确值处于 15.65 和 15.75cm 之间。如果该测量精确到 1/100 厘米，将记录成 15.70 cm。15.7cm 表示三位有效数字（1,5,7），而 15.70cm 表示四位有效数字（1,5,7,0）。有效数字就是在测量中所能得到的有实际意义的数字。

同样，由分析天平测得某物体的质量为 3.406 2g，指的是物体的质量精确到 1/10 毫克，具有五位有效数字（3,4,0,6,2）。最后一位数字（2）是不确定的，前四位数字是可靠的。

50mL 的滴定管分度值为 0.1mL，可估读到 1/100 毫升。记录为 41.83 m^3 的体积具有四位有效数字，最后一位数字（3）是估读的，可能有±1～2 的误差，前三位数字（4,1,8）是完全确定的。

在化学与物理的基本测量中，最后一位数字是估计的并也看成是有效数字。

零的意义

记录为 28mL 的体积具有两位有效数字（2,8）。如果把这个体积写成 0.028L，仍然是表示两位有效数字。当零出现在第一位有效数字之前时是无效的，因为他们仅用于确定小数点的位置。然而当零出现在两个非零数字之间或小数点右方的非零数字之后时都是有效数字，例如 0.028 0L 和 0.280L 均具有三位有效数字（2,8,和最后一位 0）；1.028L 具有四位有效数字（1,0,2,8）；1.028 0L 具有五位有效数字（1,0,2,8,0）。同样，氟的原子质量 19.00 具有四位有效数字。

说一块矿石重 9 800 lb（注：lb 为磅，1lb＝0.453 592 37kg，以下同）是不科学的，它未能明确地表达其称量的准确度，或者说它的有效数字是含糊不清的。因为也许最后两个零仅用来决定小数点的位置。如果称量仪器精确到 100 lb，则这一称量值具有两位有效数字。此时最好采用科学计数法，9.8×10^3 lb。如果称量精度为 10 lb，则可写成 9.80×10^3 lb，它表示测量值有三位有效数字。因为此处不需要零来确定小数点的位置，零是有效数字。如果称量精度为 1lb，可以写成 9.800×10^3 lb（四位有效数字）。同样，光速测量值为 186 000mi/s（注：mi 为英里，1mi＝1 609.344m，以下同）可精确到三位有效数字，因为测量此值时只能精确到每秒 1000mi，所以最好记成 1.86×10^5 mi/s。正常情况下，小数点位于第一个有效数字之后。

非测量的数

有些数据的有效数字按定义可以精确到所需要的位数，例如数字换算当量值，按定义 1cm＝0.01m，其单位换算系数 1.0×10^{-2} 的有效数字为无限多位。再如常数 π 和 $\sqrt{2}$ 的数值，以及 1/2 等系数，它们是非测量所得到的数，其有效数字位数可以认为无限制。在原子质量标度中以一个 ^{12}C 原子质量＝12.000 0 作标准，这个数值中小数点后的零的位数按需要来取，也就是说在计算中需要几位就取几位。

数字的修约

在数据计算中，常会有一些准确度不同的数值。为了节省时间，同时减少错误，需要按一

定规则对这些数据进行修约。数字的修约原则是“四舍六入五留双”。当尾数小于5时舍去，尾数大于5时进位。当尾数恰为5时，则应考虑保留的末位是奇数还是偶数，5前为偶数应将5舍去，5前为奇数则将5进位。例如，51.75g、51.65g和51.85g被分别修约成51.8g、51.6g和51.8g。如果需要修约的数字不止一位时，应该是一次完成修约，而不应分步多次修约，以免引起误差。例如，8.452g应一次修约成8.5g，而不能先修约成8.45g，然后修约成8.4g

加减法

在加减法运算中，保留有效数字位数应以各原始数据中小数点后位数最少，即绝对误差最大的数据为准。可先将各原始数据直接进行运算，然后修约结果；也可先修约各原始数据，然后再进行运算。无论如何应该始终记住，最后一位有效数字是估计产生的，具有不确定性

例　求下列以g为单位的各数量和？先加和，后修约：

(1)	(2)	(3)	(4)
25.340	58.0	4.20	415.5
5.465	0.003 8	1.652 3	3.64
0.322	0.000 01	0.015	0.238
31.127g(答案)	58.003 81	5.867 3	419.378
	=58.0g(答案)	=5.87g(答案)	=419.4g(答案)

将上述(2)，(3)和(4)先修约，后加和：

(2)	(3)	(4)
58.0	4.20	415.5
0.0	1.65	3.6
0.0	0.02	0.2
58.0g	5.87g	419.3g

乘除法

在乘除法运算中，保留有效数字位数应以各原始数据中有效数字位数最少，即相对误差最大的数据为准。例如，7.485×8.61，或0.1642÷1.52两式的运算结果均取三位有效数字

上面介绍的是一种近似的运算规则。更准确的修约原则是，积和商的相对误差小于任何一个原始数据的相对误差。为此，对于以8或9开头的原始数据，运算结果的第一位数字是1(或少数情况下是2)，在修约积和商时应多保留一位有效数字。只有这样才能保证结果的相对误差与原始数据中相对误差最大的数量级相同。以下列除法为例：

$$\frac{9.84}{9.3}=1.06$$

按近似运算规则，答案应是1.1(两位有效数字)。但是，在9.3(9.3±0.1)的最后一位上增减1将引起约1/100的误差，而同样的情况在1.1中却产生约10/100的误差。可见，答案1.1的精确度比9.3低得太多。因此，在这种情况中答案应该是1.06，使答案的相对误差与9.3的相对误差处于大致相同的数量级。同样道理可解释为什么0.92×1.13=1.04。

在目前的所有实际化学计算中，计算精度都只要求两到四位有效数字。因此，学生不必手工演算乘除法。即使是用电子计算器也是不可靠的，一只廉价的10in(注：in为英寸，1in=2.54×10^{-2}m，以下同)长的计算尺的精度为三位有效数字，一般常用对数表的精度为四位有效数字。

因为电子计算器种类繁多，故在此无法给出每种计算器的具体操作规程。详细阅读你手中的使用说明书。你所购买的计算器除了+，-，×和÷外，还应具有如下运算功能：科学计数法(用10的幂表示)，对数和反对数(包括自然对数和常用对数)，幂指数，倒数，平方，平方根以及三角函数等运算功能。

这些运算功能的用途是显而易见的，但在一般情况下，应该使用科学计数法。例如，在记录96 500时应把它看成是9.65×10^{4}，所以应该输入9.65 EE4(在多数计算器中“EE4”表示

$\times 10^4$)。计算器保留着小数点,所提供的答案是在 1 和 10 之间的数再乘以 10 的幂。通常这一答案的位数超出有效数字的位数,因此需要对最后的结果进行修约。如果至少有一个数据是用科学计数法表示,则在显示中将普遍采用科学计数法,此时你不必担心修约,也不会有任何有效数字消失掉。

附录C　对数运算

引　言

常用对数

一个正数的对数就是给定底数的指数或乘方次数，也就是说，当一数的底数任意给定时，这个数的对数则为该底数乘方得到这个数所必需的指数。对数的运算符号为 log 。例如，由于 $1\ 000=10^3$、$100=10^2$、$10=10^1$、$1=10^0$，所以 1000、100、10 和 1 四个数的以 10 为底的对数分别为 3、2、1 和 0。显然 $10^{1.5377}=34.49$ 应该是比 $10(10^1)$ 大，而比 $100(10^2)$ 小的数。实际上，34.49 的以 10 为底的对数是 $\log_{10}34.49=1.5377$。

在电子计算器和计算机出现之前，以 10 为底的对数最为广泛地用在乘除运算中。因此，以 10 为底的对数称为常用对数，或 Briggsiam 对数。有关常用对数的运算规则将在稍后的段落中介绍，附录 D 中给出了四位对数表。虽然计算器可以代替手工运算，但学生还是应该学习有关对数的知识，以便增进对它的理解，并把它作为一种备用的计算方法。

自然对数

在求解某些物理和化学方程时，多数情况下所用的不是常用对数，而是自然对数（或 Napierian对数），它是以 e 为底的对数。$e=2.718\ 28\cdots$是个无理数。下列两组算式可清楚地说明常用对数与自然对数的区别，$\log_{10}N=x$ 和 $\log_e N=y$，此处 $10^x=N$ 和 $e^y=N$。在本书或许多物理、化学教材中，$\lg N$ 表示以 10 为底的常用对数；而 $\ln N$ 则表示以 e 为底的自然对数。

尽管再编制一套以 e 为底的自然对数表或其他底数的对数表并不困难，但没有必要，因为任何两个不同底的对数都存在简单的互换关系，例如自然对数与常用对数之间存在如下关系：

$$\ln N=2.303\ \lg N \tag{1}$$

对数的其他性质

负数没有对数。大于 1 的数，其对数为正数；小于 1 的数对数为负数。零的对数是一个无限大的负数。

已知某数给定底的对数值，求这个数的运算过程称为取反对数。

对数本身没有单位。原则上讲，一个有单位的数不应该作对数运算，但实际上我们经常把一个有单位的数用对数形式表示。例如：$pH=-\lg[H^+]$，其中$[H^+]$的单位为 mol/L 。

使用电子计算器作对数运算

直接输入一个正数，按 LOG 键或是按 LN 键，则此数的常用对数或自然对数运算结果将在数字屏上显示出来。欲求一个数值的反对数，输入这个数并带上它的正负符号，先按 INV（逆运算符号）键，再根据是求常用对数还是自然对数的具体需求按 LOG 键或 LN 键。有些计算器直接带有 10^x 和 e^x键，以分别取代 INV LOG 和 INV LN 操作。

对数的运算法则

由于取对数就是求幂的指数，因此指数的所有性质也是对数的性质。

A. 两数积的对数等于两数的对数的和。

$\log ab=\log a+\log b$　　$\lg(5\ 280\times48)=\lg5\ 280+\lg48$

B. 两数商的对数等于分子的对数减去分母的对数，

$\log \frac{a}{b} = \log a - \log b$　　　$\lg \frac{536}{24.5} = \lg 536 - \lg 24.5$

C. 一个有幂的数的对数等于这个数的对数乘以幂指数。

$\log a^n = n\log a$　　　$\lg(4.28)^3 = 3\lg 4.28$

由此规则可以推导出换底公式(1)：

$$x = \lg N$$

也就是，

$$10^x = N$$

等式两端取自然对数，

$\ln N = \ln 10^x = x\ln 10 = (\lg N)(\ln 10)$

而 $\ln 10 = 2.302585\cdots$，所以，

$$\ln N = 2.303\lg N$$

D. 一数的 n 次方根的对数，等于被开方数的对数除以根指数 n。

$\log \sqrt[n]{a} = \frac{1}{n}\log a$　　$\lg\sqrt{32} = \frac{1}{2}\lg 32$　　$\lg\sqrt[3]{792} = \frac{1}{3}\lg 792$

此运算规则是规则 **C** 中幂指数取分数值的一种特例。

常用对数运算

首数和尾数

对数的整数部分(即小数点左侧的数)称为首数，小数部分(小数点右侧的数)称为尾数。例如 $\lg 34.49 = 1.537\,7$，1 是首数而 0.537 7 是尾数。

对数表中给出了一个数的对数的尾数，在编制表时略去了小数点。在使用对数表中每个尾数时不应该忘记前面的小数点，而且每个尾数都是正数。

如果两个数只是小数点位置不同而数字并无区别，那么它们的对数的尾数是相同的。对数的首数只与原来数字中小数点的位置有关，可由以下规则确定：

(1) 大于 1 的任意数的对数，它的首数是个正数并等于小数点左侧的位数减 1。例如：

数字	5297	348	900	34.8	60	4 4	3
首数	3	2	2	1	1		0

(2) 对于小于 1 的正数，它的首数是个负数。如果它的第一个有效数字位于小数点右侧第 n 位，则它的对数的首数就等于 $-n$ 。有三种方法表示首数的负号：(a)写在首数的上边，如 $\overline{1}$ ，$\overline{2}$ 等等；(b)写在首数的前边，如 -1，-2 等等；(c)用小数减以大数表示负数，如 $9.-10$，$8.-10$等等。因此，0.348 5 取对数，其首数为 $\overline{1}$ ，$9.-10$ 或 -1 ；0.0515 取对数，其首数为 $\overline{2}$ ，$8.-10$ 或 -2。当使用电子计算器求算一个小于 1 的数的常用对数时，则与此处讨论的首数表示法有所不同，因为在数字屏上所显示的结果总是负数。

常用对数表的用法

以求 728 的常用对数为例说明对数表的用法。使用附录 D 对数表，在标有 N 的第一纵栏中找到 72，再在 N 的第一横栏中找到 8，两栏交叉处的数值为 8 621。将此数的第一个数字前加上小数点，就是所求的对数的尾数。因为首数是 2，所以 $\lg 728 = 2.862$ ，也就是说 $728 = 10^{2.862}$ 。

$\lg 72.8$、$\lg 7.28$、$\lg 0.728$、$\lg 0.0728$ 等各对数的尾数均是 0.8621，只是首数不同，

$\lg 728 = 2.8621$　　$\lg 0.728 = \overline{1}.862\,1$　　或 $9.862\,1-10$　　或 $-1+0.862\,1$

$\lg 72.8 = 1.8621$　　$\lg 0.0728 = \overline{2}.862\,1$　　或 $8.862\,1-10$　　或 $-2+0.862\,1$

$\lg 7.28 = 0.8621$　　$\lg 0.00728 = \overline{3}.862\,1$　　或 $7.862\,1-10$　　或 $-3+0.862\,1$

注意,不能写成 lg0.007 28＝－3.862 1,应在－3 与 0.862 1 之间加上＋号。因为－3.862 1表示包含一个负尾数(－0.862 1),这不仅弄错了尾数的符号,而且通常是不使用负尾数的(电子计算器则与此恰好相反)。

再如求 lg46.38,在第一纵栏 46 与第一横栏 3 的交叉处先找出前 3 位数的尾数 0.665 6,然后向右横着看到修正栏中与标有 8 的纵栏相交处,找到 7,这表明修正值为 0.000 7。所求的尾数为 0.665 6＋0.000 7＝0.666 3,再加上首数 1,则 lg46.38＝1.666 3 。

正如在前面例子中看到的那样,lg463 8、lg463.8、lg46.38 的尾数都是 0.666 3,只是它们的首数各不相同。

练习 求下列各数的对数?

(1) 454	(6) 0.621	答:(1) 2.657 1	(6)$\overline{1}$.793 1	或 9.793 1－10	或－1＋0.793 1
(2) 5 280	(7) 0.946 3	(2) 3.722 6	(7)$\overline{1}$.976 0	或 9.976 0－10	或－1＋0.976 0
(3) 96 500	(8) 0.035 3	(3) 4.984 5	(8)$\overline{2}$.547 8	或 8.547 8－10	或－2＋0.547 8
(4) 30.48	(9) 0.002 2	(4) 1.484 0	(9)$\overline{3}$.342 4	或 7.342 4－10	或－3＋0.342 4
(5) 1.057	(10) 0.000 264 5	(5) 0.024 1	(10)$\overline{4}$.422 4	或 6.422 4－10	或－4＋0.422 4

有时候对数被用在代数方程中,如 $y=7.5\lg x$ 或曲线图中。此时如果 x 大于 1,则 $\lg x$ 为正数,没什么特殊说明的。如果 x 小于 1,则 $\lg x$ 为负数,此时按上述规定,需要把整个对数表示成一个负数的首数与一个正数的尾数之和的形式。而对于代数计算,最好是将对数作为一个完整的正数或负数来处理,不应是一半正一半负。鉴于这一目的,可将 $\overline{2}$.748 6 写成－1.251 4,所用的换算方法是将－2 与－0.748 6 作代数和。

练习 求下列各数的对数,并将答案化成适用于代数方程的量?

(1) 0.275 (2) 0.000 394 (3)0.014 9 答:(1) －0.560 7 (2) －3.404 5 (3) －1.826 8

反对数

知道一个数的对数求这个数,称为求这个对数的反对数,用符号 antilog 表示,用 antilg 表示常用反对数。antilg3 表示一个数,这个数的对数等于 3 ,显然这个数是 1000。一般讲,$\text{antilg}N=10^N$。

欲求 2.674 7 的反对数,即求什么数的对数等于 2.674 7。首数和尾数分别为 2 和 0.674 7。在附录 D 的常用对数表中找到尾数 6 739,它对应的反对数的有效数字是 472。由于 6 739 比期望数 6 747 少 8,因此需要在同行的修正栏中找到 8 所对应的第四位有效数字 9。反对数的完整有效数字为 4 729。再根据首数 2 确定小数点的位置,得到所求的数为 472.9。

同样道理,antilg1.674 7＝47.29、antilg0.674 7＝4.729、antilg(9.674 7－10)＝0.472 9等等。此外,在求 antilg(－1.674 7)时,务必先将－1.674 7 变成$\overline{2}$.325 3,或 8.325 3－10,或－2＋0.325 3,因为在常用对数表中没有负数的尾数。

练习 求下列各数的反对数?

(1) 3.1568	(7) 0.0008	答:(1) 1 435	(7) 1.002
(2) 1.6934	(8) $\overline{1}$.7507	(2) 49.37	(8) 0.5632
(3) 5.6934	(9) －2－0.0034	(3) 493 700	(9) 0.010 08
(4) 2.5000	(10) 7.2006－10	(4) 316.2	(10) 0.001 587
(5) 2.0436	(11) －0.2436	(5) 110.6	(11) 0.570 7
(6) 0.9142	(12) －3.7629	(6) 8.208	(12) 0.000 172 6

科学记数法在对数运算中的应用

$\lg(4.50\times10^7)=\lg4.50+\lg10^7=7+\lg4.50=7+0.653\ 2=7.653\ 2$

$\lg(4.50\times10^{-4})=\lg4.50+\lg10^{-4}=-4+\lg4.50=-4+0.653\,2=\bar{4}.653\,2=6.653\,2-10$

一般来说，如果一个数被表示成两因数的积，第一个数是 1 与 10 之间的数，而第二个数是 10 的整数次幂。那么第一个因数和第二个因数的对数正好分别是这个数的对数的尾数和首数。

练习 求下列各数的对数？

(1) 3.75×10^{2} (3) 6.6×10^{-27} (5) 60.3×10^{-8}

(2) 6.02×10^{23} (4) 0.75×10^{4} (6) 2.09×10^{-15}

答：(1) 2.574 0 (3) $\overline{27}.819\,5=3.819\,5-30$ $=-27+0.819\,5$ (5) $\bar{7}.780\,3=3.780\,3-10$ $=-7+0.780\,3$

(2) 23.779 6 (4) 3.875 1 (6) $\overline{15}.320\,1=5.320\,1-20=-15+0.320\,1$

相反，一个反对数可以直接用科学记数法表示。首数的反对数就是 10 的幂。尾数的反对数就是幂前边的系数，小数点处在反对数的第一位数字之后。例如：

$\mathrm{antilg}3.842\,0=(\mathrm{antilg}0.842\,0)\times(\mathrm{antilg}3)=6.95\times10^{3}$

$\mathrm{antilg}\bar{3}.842\,0=(\mathrm{antilg}0.842\,0)\times[\mathrm{antilg}(-3)]=6.95\times10^{-3}$

$\mathrm{antilg}-3.842\,0=\mathrm{antilg}\bar{4}.158\,0=(\mathrm{antilg}0.158\,0)\times[\mathrm{antilg}(-4)]=1.439\times10^{-4}$

练习 用科学记数法表示下列各数的反对数？

1) 10.476 9 (3) 5.040 3 (5) 7.621 6

2) $\overline{19}.204\,4$ (4) $4.140\,2-20$ (6) $-8.276\,3$

答：1) 2.998×10^{10} (3) 1.097×10^{5} (5) 4.184×10^{7}

2) 1.602×10^{-19} (4) 1.381×10^{-16} (6) 5.292×10^{-9}

利用对数进行计算的实例

1. 计算 $487\times2.45\times0.038\,7$ 的积？

解：设 $x=487\times2.45\times0.038\,7$

$\lg x=\lg487+\lg2.45+\lg0.038\,7$

$=1.664\,4$

$x=\mathrm{antilg}1.664\,4=46.17$ 或 46.2

(三位有效数字)

$\lg487=2.687\,5$

$\lg2.45=0.389\,2$

$\lg0.038\,7=\underline{8.587\,7-1}$ (+)

$\lg x=11.664\,4-1$

或 1.664 4

2. 求 $x=136.3/65.38=?$

解：

$\lg x=\lg136.3-\lg65.38=0.319\,1$

$x=\mathrm{antilg}0.319\,1=2.085$

$\lg136.3=2.134\,5$

$\lg65.38=\underline{1.815\,4}$ ( )

$\lg x=0.319\,1$

3. 求 $x=1/22.4=?$

解：$\lg x=\lg1-\lg22.4=8.6498-10$

$x=\mathrm{antilg}8.6498-10=0.04456$ 或 0.0446

(三位有效数字)

$\lg1=0=10.000\,0-10$

$\lg22.4=\underline{1.350\,2}$ (−)

$\lg x=8.649\,8-10$

任何对数加或减 10.0000−10 或 20.0000−20 等等，均不会改变其原有数值。

4. 求 $x=\dfrac{17.5\times1.92}{0.283\times0.031\,4}=?$

解：$\lg x=(\lg17.5+\lg1.92)-(\lg0.283+\lg0.031\,4)$

$\lg17.5=1.243\,0$

$\lg1.92=\underline{0.283\,3}$ (+)

$1.526\,3$ 或 $11.526\,3-10$

$\lg0.283=9.451\,8-10$

$\lg0.031\,4=\underline{8.496\,9-10}$ (+)

$17.948\,7-20$ 或 $7.948\,7-10$

$$\lg 17.5+\lg 1.92=11.526\,3-10$$
$$\lg 0.283+\lg 0.031\,4=\ 7.948\,7-10 \quad (-)$$
$$\lg x=\ 3.577\,6$$
$$x=\text{antilg}3.577\,6=3\,781 \quad 或\ 3.78\times 10^{3}$$

5. 求 $x=(6.138)^3=?$

解：$\lg x=3(\lg 6.138)=3(0.788\,1)=2.364\,3$

$x=\text{antilg}2.364\,3=231.4$

6. 求 $x=\sqrt{7\,514}=?$ 或 $(7\,514)^{1/2}=?$

解：$\lg x=\dfrac{1}{2}(\lg 7\,514)=\dfrac{1}{2}(3.875\,8)=1.937\,9$

$x=\text{antilg}1.937\,9=\ 86.68$

7. 求 $x=\sqrt[3]{0.059\,2}=?$ 或 $(0.059\,2)^{1/3}=?$

解：$\lg x=\dfrac{1}{3}\lg 0.059\,2=\dfrac{1}{3}(8.772\,3-10)=\dfrac{1}{3}(28.772\,3-30)=9.590\,8-10$

$x=\text{antilg}9.590\,8-10=0.389\,8$ 或 0.390（三位有效数字）

8. 求 $x=\sqrt{(152)^3}=?$

解：$\lg x=\dfrac{1}{2}(3\lg 152)=\dfrac{1}{2}(3\times 2.181\,8)=\dfrac{1}{2}(6.545\,4)=3.272\,7$

$x=\text{antilg}3.272\,7=1\,874$ 或 1.87×10^3（三位有效数字）

9. 求$(6.8\times 10^{-4})^3=?$ 或$(6.8)^3\times 10^{-12}=?$

解：$\lg(6.8)^3=3(\lg 6.8)\ =3(0.832\,5)=2.497\,5$

$(6.8)^3=\text{antilg}2.497\,5\ =314.4$ 或 3.14×10^2（三位有效数字）

所以 $(6.8\times 10^{-4})^3=3.14\times 10^2\times 10^{-12}=3.14\times 10^{-10}$

10. 求$\sqrt{8.31\times 10^{-11}}=?$ 或$\sqrt{83.1\times 10^{-12}}=?$ 或$\sqrt{83.1}\times 10^{-6}=?$

解：$\lg\sqrt{83.1}=\dfrac{1}{2}(\lg 83.1)=\dfrac{1}{2}(1.919\,6)=0.959\,8$

$\sqrt{83.1}=\text{antilg}0.959\,8=9.116$ 或 9.12

所以 $\sqrt{8.31\times 10^{-11}}=9.12\times 10^{-6}$

11. 求 $x=97^{1.665}=?$

解：$\lg x=1.665(\lg 97)$

$=1.665(1.986\,8)=3.309$

$x=\text{antilg}3.309=2.04\times 10^3$

$$\lg 1.665=\ 0.221\,4$$
$$\lg 1.987=\ \underline{0.298\,3}$$
$$\lg(1.665\times 1.987)=\ 0.519\,7$$
$$1.665\times 1.987=\ 3.309$$

12. 求 $x=\ln 28.25=?$

解：$x=\ 2.303\lg 28.25=2.303\times 1.451\,0$

$\lg x=\lg 2.303+\lg 1.451\,0=0.524\,0$

$x=\text{antilg}\ 0.524\,0=\ 3.342$

$$\lg 2.303=0.3623$$
$$\lg 1.451\,0=\underline{0.1617} \quad +)$$
$$\lg x=0.524\,0$$

13. 求 $x=57.9\ln(3.25\times 10^4)=?$

解：

$x=57.9\times 2.303\lg(3.25\times 10^4)$

$=57.9\times 2.303\times 4.512$

$\lg x=\lg 57.9+\lg 2.303+\lg 4.512$

$=2.7794$

$x=\text{antilg}\ 2.779\,4=602$

$$\lg 57.9=1.762\,7$$
$$\lg 2.303=0.362\,3$$
$$\lg 4.512=\underline{0.654\,4} \quad +)$$
$$2.779\,4$$

附录D 四位常用对数表

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	比例部分 1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	0000	0043	0086	0128	0170	0212	0253	0294	0334	0374	4	8	12	17	21	25	29	33	37
11	0414	0453	0492	0531	0569	0607	0645	0682	0719	0755	4	8	11	15	19	23	26	30	34
12	0792	0828	0864	0899	0934	0969	1004	1038	1072	1106	3	7	10	14	17	21	24	28	31
13	1139	1173	1206	1239	1271	1303	1335	1367	1399	1430	3	6	10	13	16	19	23	26	29
14	1461	1492	1523	1553	1584	1614	1644	1673	1703	1732	3	6	9	1	15	18	21	24	27
15	1761	1790	1818	1847	1875	1903	1931	1959	1987	2014	3	6	8	1	14	17	20	22	25
16	2041	2068	2095	2122	2148	2175	2201	2227	2253	2279	3	5	8	1	13	16	18	21	24
17	2304	2330	2355	2380	2405	2430	2455	2480	2504	2529	2	5	7	1	12	15	17	20	22
18	2553	2577	2601	2625	2648	2672	2695	2718	2742	2765	2	5	7	9	12	14	16	19	21
19	2788	2810	2833	2856	2878	2900	2923	2945	2967	2989	2	4	7	9	11	13	16	18	20
20	3010	3032	3054	3075	3096	3118	3139	3160	3181	3201	2	4	6	8	11	13	15	17	19
21	3222	3243	3263	3284	3304	3324	3345	3365	3385	3404	2	4	6	8	10	12	14	16	18
22	3424	3444	3464	3483	3502	3522	3541	3560	3579	3598	2	4	6	8	10	12	14	15	17
23	3617	3636	3655	3674	3692	3711	3729	3747	3766	3784	2	4	6	7	9	11	13	15	17
24	3802	3820	3838	3856	3874	3892	3909	3927	3945	3962	2	4	5	7	9	11	12	14	16
25	3979	3997	4014	4031	4048	4065	4082	1099	4116	4133	2	3	5	7	9	10	12	14	15
26	4150	4166	4183	4200	4216	4232	4249	4265	4281	4298	2	3	5	7	8	10	11	13	15
27	4314	4330	4346	4362	4378	4393	4409	4125	4440	4456	2	3	5	6	8	9	11	13	14
28	4472	4187	4502	4518	4533	4548	4564	4579	4594	4609	2	3	5	6	8	9	11	12	14
29	4624	4639	4654	4669	4683	4698	4713	4728	4712	4757	1	3	4	6	7	9	10	12	13
30	4771	4786	4800	4814	4829	4843	4857	4871	4886	4900	1	3	4	6	7	9	10	11	13
31	4914	4928	4942	4955	4969	4983	4997	5011	5024	5038	1	3	4	6	7	8	10	11	12
32	5051	5065	5079	5092	5105	5119	5132	5145	5159	5172	1	3	4	5	7	8	9	11	12
33	5185	5198	5211	5224	5237	5250	5263	5276	5289	5302	1	3	4	5	6	8	9	10	12
34	5315	5328	5340	5353	5366	5378	5391	5403	5116	5428	1	3	4	5	6	8	9	10	11
35	5441	5453	5465	5478	5490	5502	3514	5527	5539	5551	1	2	4	5	6	7	9	10	11
36	5563	5575	5587	5599	5611	5623	3635	5647	5658	5670	1	2	4	5	6	7	8	10	11
37	5682	5694	5705	5717	5729	5740	5752	5763	5775	5786	1	2	3	5	6	7	8	9	10
38	5798	5809	5821	5832	5843	5855	5866	5877	5888	5899	1	2	3	5	6	7	8	9	10
39	5911	5922	5933	5944	5955	5966	5977	5988	5999	6010	1	2	3	4	5	7	8	9	10
40	6021	6031	6042	6053	6064	6075	6085	6096	6107	6117	1	2	3	4	5	6	8	9	10
41	6128	6138	6149	6160	6170	6180	6191	6201	6212	6222	1	2	3	4	5	6	7	8	9
42	6232	6243	6253	6263	6274	6284	6294	6304	6314	6325	1	2	3	4	5	6	7	8	9
43	6335	6345	6355	6365	6375	6385	6395	6405	6415	6425	1	2	3	4	5	6	7	8	9
44	6435	6444	6454	6464	6474	6484	6193	6503	6513	6522	1	2	3	4	5	6	7	8	9
45	6532	6542	6551	6561	6571	6580	6590	6599	6609	6618	1	2	3	4	5	6	7	8	9
46	6528	6637	6646	6656	6665	6675	6684	6693	6702	6712	1	2	3	4	5	6	7	7	8
47	6721	6730	6739	6749	6758	6767	6776	6785	6794	6803	1	2	3	4	5	5	6	7	8
48	6312	6821	6830	6839	6848	6857	6866	6875	6884	6893	1	2	3	4		5	6	7	8
49	6902	6911	6920	6928	6937	6946	6955	6964	6972	6981	1	2	3	4		5	6	7	8
50	6990	6998	7007	7016	7024	7033	7042	7050	7059	7067	1	2	3	3		5	6	7	8
51	7076	7084	7093	7101	7110	7118	7126	7135	7143	7152	1	2	3	3		5	6	7	8
52	7160	7168	7177	7185	7193	7202	7210	7218	7226	7235	1	2	2	3		5	6	7	7
53	7243	7251	7259	7267	7275	7284	7292	7300	7308	7316	1	2	2	3		5	6	6	7
54	7324	7332	7340	7348	7356	7364	7372	7380	7388	7396	1	2	2	3		5	6	6	7
N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4		6	7	8	9

续表

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	比例部分 1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	6
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	6
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	6
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	6
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	4
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	3	4
N	**0**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	1	2	3	4	5	6	7	8	9

续表

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	比例部分 1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	6
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	6
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	6
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	3	
N	**0**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	1	2	3	4	5	6	7	8	9

续表

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	比例部分								
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	6
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	6
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	6
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	3	
N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9

续表

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	比例部分								
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	[illegible]
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	[illegible]
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	[illegible]
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	[illegible]
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	[illegible]
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9540	1	1	2	2	3	3	4	4	
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	3	[illegible]
N	**0**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	1	2	3	4	5	6	7	8	[illegible]

续表

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	比例部分								
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	6
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	6
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	6
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	6
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	4
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	3	4
N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9

续表

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	比例部分								
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	6
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	6
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	6
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	6
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	4
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	3	4
N	**0**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	1	2	3	4	5	6	7	8	9

续表

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	比例部分 1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	6
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	6
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	6
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	6
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	3	4
N	**0**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	1	2	3	4	5	6	7	8	9

续表

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	比例部分								
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	6
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	6
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	6
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	6
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	4
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	3	4
N	**0**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	1	2	3	4	5	6	7	8	9

续表

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	比例部分 1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	6
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	6
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	6
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	6
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	5
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	4
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	4
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	4
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	4
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	4
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	4
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	3	4
N	**0**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	1	2	3	4	5	6	7	8	9

续表

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	比例部分 1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	5	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	5
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	3	
N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9

续表

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	比例部分								
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	6
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	6
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	6
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	6
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	5
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	4
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	4
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	4
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	4
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	4
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	4
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	3	4
N	**0**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	1	2	3	4	5	6	7	8	9

续表

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	比例部分 1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	6
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	6
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	6
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	3	
N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9

续表

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	比例部分 1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	6
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	6
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	6
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	3	
N	**0**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	1	2	3	4	5	6	7	8	9

续表

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	比例部分 1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	6
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	6
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	6
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	6
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	4
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	3	4
N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9

续表

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	比例部分 1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	[illegible]
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	[illegible]
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	[illegible]
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	[illegible]
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	3	[illegible]
N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9

续表

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	比例部分 1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	6
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	6
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	6
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	6
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	5
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	4
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	4
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	4
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	4
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	4
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	4
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	4
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	3	4
N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9

续表

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	比例部分 1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	6
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	6
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	6
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	6
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	3	
N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9

续表

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	比例部分 1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	6
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	6
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	6
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	4
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	3	4
N	**0**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	1	2	3	4	5	6	7	8	9

续表

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	比例部分 1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	6
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	6
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	6
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	3	
N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9

续表

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	比例部分 1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	6
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	6
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	6
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	6
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	3	
N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9

续表

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	比例部分 1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	5
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	[illegible]
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	[illegible]
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	[illegible]
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	4
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	3	4
N	**0**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	1	2	3	4	5	6	7	8	9

续表

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	比例部分								
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	6
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	6
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	6
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	6
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	4
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	3	4
N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9

续表

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	比例部分								
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	6
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	6
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	4
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	3	4
N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9

续表

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	比例部分 1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	5
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	[illegible]
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	[illegible]
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	[illegible]
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	3	[illegible]
N	**0**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	1	2	3	4	5	6	7	8	9

续表

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	比例部分 1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	6
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	6
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	6
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	6
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	4
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	3	4
N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9

续表

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	比例部分								
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	6
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	6
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	6
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	6
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	5
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	4
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	4
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	4
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	4
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	4
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	4
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	3	4
N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9

续表

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	比例部分								
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	6
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	[illegible]
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	[illegible]
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	[illegible]
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	3	[illegible]
N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9

续表

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	比例部分								
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	[illegible]
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	[illegible]
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	[illegible]
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	[illegible]
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	[illegible]
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	3	[illegible]
N	**0**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	1	2	3	4	5	6	7	8	9

续表

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	比例部分								
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	[illegible]
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	[illegible]
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	[illegible]
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	[illegible]
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	3	[illegible]
N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9

续表

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	比例部分								
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	[illegible]
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	[illegible]
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	[illegible]
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	[illegible]
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	[illegible]
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	3	[illegible]
N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9

续表

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	比例部分								
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	6
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	6
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	6
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	5
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	4
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	3	4
N	**0**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	1	2	3	4	5	6	7	8	9

续表

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	比例部分								
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	5	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	[illegible]
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	[illegible]
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	[illegible]
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	[illegible]
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	3	
N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9

续表

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	比例部分								
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	6
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	6
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	6
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	6
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	4
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	3	4
N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9

续表

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	比例部分 1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	6
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	6
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	[illegible]
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	[illegible]
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	3	[illegible]
N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9

续表

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	比例部分 1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	6
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	6
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	[illegible]
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	[illegible]
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	[illegible]
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	3	[illegible]
N	**0**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	1	2	3	4	5	6	7	8	9

续表

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	比例部分 1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	5
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	[illegible]
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	[illegible]
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	[illegible]
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	3	[illegible]
N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9

续表

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	比例部分								
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	5	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	6
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	6
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	6
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	[illegible]
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	3	
N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9

续表

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	比例部分 1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	5	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	[illegible]
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	[illegible]
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	[illegible]
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	[illegible]
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	3	[illegible]
N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9

续表

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	比例部分								
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	[illegible]
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	[illegible]
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	[illegible]
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	[illegible]
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	[illegible]
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	3	[illegible]
N	**0**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	1	2	3	4	5	6	7	8	[illegible]

续表

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	比例部分								
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	6
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	6
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	6
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	6
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	4
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	4
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	4
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	4
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	4
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	4
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	3	4
N	**0**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	1	2	3	4	5	6	7	8	9

续表

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	比例部分								
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	[illegible]
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	[illegible]
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	[illegible]
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	[illegible]
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	3	[illegible]
N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9

续表

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	比例部分 1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	6
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	6
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	6
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	6
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	4
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	3	4
N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	

续表

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	比例部分 1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	6
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	6
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	6
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	6
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	4
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	3	4
N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9

续表

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	比例部分 1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	6
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	6
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	6
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	3	
N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9

续表

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	比例部分								
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	6
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	6
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	6
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	3	
N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9

续表

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	比例部分 1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	[illegible]
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	[illegible]
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	[illegible]
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	[illegible]
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	[illegible]
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	3	[illegible]
N	**0**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	1	2	3	4	5	6	7	8	9

续表

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	比例部分								
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	5
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	[illegible]
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	[illegible]
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	[illegible]
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	[illegible]
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	3	[illegible]
N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9

续表

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	比例部分								
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	6
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	6
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	6
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	6
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	4
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	4
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	4
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	3	4
N	**0**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	1	2	3	4	5	6	7	8	9

续表

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	比例部分 1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	5	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	6
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	6
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	6
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	6
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	4
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	4
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	4
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	3	4
N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9

续表

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	比例部分								
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	5	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	5
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	[illegible]
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	[illegible]
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	[illegible]
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	[illegible]
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	3	[illegible]
N	**0**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	1	2	3	4	5	6	7	8	[illegible]

续表

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	比例部分 1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	[illegible]
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	[illegible]
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	[illegible]
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	[illegible]
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	[illegible]
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	3	[illegible]
N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9

续表

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	比例部分								
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	6
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	6
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	6
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	6
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	5
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	4
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	4
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	4
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	4
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	4
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	4
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	4
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	4
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	4
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	3	4
N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9

续表

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	比例部分								
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	6
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	[illegible]
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	[illegible]
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	[illegible]
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	[illegible]
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	3	[illegible]
N	**0**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	1	2	3	4	5	6	7	8	9

续表

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	比例部分								
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	6
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	[illegible]
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	[illegible]
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	[illegible]
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	[illegible]
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	3	[illegible]
N	**0**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	1	2	3	4	5	6	7	8	9

续表

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	比例部分 1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	5	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	5
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	[illegible]
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	[illegible]
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	[illegible]
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	[illegible]
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	[illegible]
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	[illegible]
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	[illegible]
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	[illegible]
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	[illegible]
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	[illegible]
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	[illegible]
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	[illegible]
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	[illegible]
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	[illegible]
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	[illegible]
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	[illegible]
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	[illegible]
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	[illegible]
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	[illegible]
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	3	[illegible]
N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	[illegible]